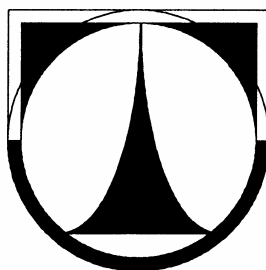


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Katedra materiálu



**VLIV PLNIVA NA VNITŘNÍ TLUMENÍ
V KOMPOZITNÍCH SYSTÉMECH S EPOXIDOVOU
MATICÍ**

**INFLUENCE OF FILLER ON INTERNAL
DAMPING IN COMPOSITE SYSTEMS WITH EPOXY
MATRIX**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

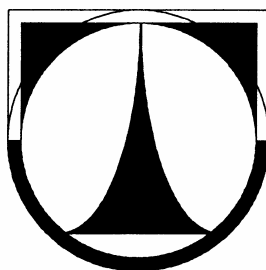
Ivana Šejnohová

Květen 2010

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Katedra materiálu



Studijní program: M2301 Strojní inženýrství

Studijní obor: 2303 T 002 Strojírenská technologie

Zaměření: Materiálové inženýrství

**VLIV PLNIVA NA VNITŘNÍ TLUMENÍ
V KOMPOZITNÍCH SYSTÉMECH S EPOXIDOVOU
MATRICÍ**

**INFLUENCE OF FILLER ON INTERNAL
DAMPING IN COMPOSITE SYSTEMS WITH EPOXY
MATRIX**

KMT – 265

Ivana Šejnohová

Vedoucí práce: doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

Počet stran: 63

Počet tabulek: 7

Počet obrázků: 38

Datum: 28. 05. 2010

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Katedra materiálu

ANOTACE

Studijní program: M2301 Strojní inženýrství
Autor práce: Ivana Šejnohová
Téma práce: Vliv plniva na vnitřní tlumení v kompozitních systémech s epoxidovou maticí
Číslo DP: KMT – DP – 265
Vedoucí DP: doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

Anotace:

Diplomová práce se zabývá problematikou vlivu plniva na vnitřní tlumení v kompozitních systémech s epoxidovou maticí. Teoretická část popisuje kompozitní materiály, vnitřní tlumení a metody jeho měření. Experimentální část popisuje charakteristické vlastnosti epoxidové pryskyřice a vybraných čtyř druhů plniv, dále přípravu vzorků a na nich provedená měření.

Klíčová slova: vnitřní tlumení, kompozit, epoxidová pryskyřice, ztrátový činitel vnitřního tlumení

Annotation:

The diploma thesis deals with the influence of filler on internal damping in composite systems with epoxy matrix. The theoretical part describes composite materials, internal damping and its measurement method. The experimental section describes the characteristics of epoxy resin and selected four kinds of fillers, further sample preparation and the measurements on them.

Key words: internal damping, composite, epoxy resin, dissipation factor of internal damping

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 28. 05. 2010

Podpis:

Poděkování

Poděkování bych zde chtěla věnovat především paní doc. Ing. Doře Kroisové, Ph.D. za její čas, cenné rady a připomínky při zpracování této diplomové práce. Dále Ing. Pavlu Kejzlarovi za pomoc při pořizování snímků z elektronového mikroskopu. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat svým rodičům a celé rodině za jejich podporu během mého studia.

Obsah

Seznam zkratk a použitých symbolů.....	9
1 Úvod.....	10
2 Teoretická část.....	11
2. 1 Kompozitní materiály.....	11
2. 2 Současné požadavky na kompozity.....	11
2. 3. Vnitřní tlumení ve hmotném prostředí.....	12
2. 3. 1 Elastické materiály.....	12
2. 3. 2 Viskózní materiály.....	14
2. 3. 3 Viskoelastické materiály.....	15
2. 3. 4 Vnitřní tlumení.....	17
2. 3. 5 Metody měření vnitřního tlumení.....	19
2. 3. 5. 1 Popis metody DMA.....	20
3 Experimentální část.....	22
3. 1 Výběr materiálů pro přípravu vzorků a jejich charakteristika.....	22
3. 2 Příprava vzorků.....	25
3. 3 Hodnocení vzorků.....	26
3. 3. 1 Elektronová mikroskopie a prvková analýza.....	26
3. 3. 2 Měření vnitřního tlumení.....	27
3. 3. 2. 1 Podmínky měření.....	29
3. 4 Hodnocení vnitřního tlumení kompozitních systémů.....	30
3. 4. 1 Epoxidová pryskyřice – částice korku.....	32
3. 4. 2 Epoxidová pryskyřice – částice oxidu titaničitého.....	37
3. 4. 3 Epoxidová pryskyřice – částice oxidu železnato-železitého.....	43
3. 4. 4 Epoxidová pryskyřice – PbSn trubičky.....	49
4 Diskuze výsledků.....	54
4. 1 Hodnocení vnitřního tlumení materiálového systému epoxidová pryskyřice – částice korku.....	55

4. 2 Hodnocení vnitřního tlumení materiálového systému	
epoxidová pryskyřice – částice oxidu titaničitého.....	56
4. 3 Hodnocení vnitřního tlumení materiálového systému	
epoxidová pryskyřice – částice oxidu železnato-železitého.....	58
4. 4 Hodnocení vnitřního tlumení materiálového systému	
epoxidová pryskyřice – PbSn trubičky.....	59
5 Závěr.....	61
6 Seznam použité literatury.....	62

Seznam použitých zkratek a symbolů:

Zkratky

DMA	dynamická mechanická analýza
DMTA	dynamická mechanická teplotní analýza
EDAX (EDX)	energieově-disperzní prvková analýza
dsk	díl plniva na 100 dílů kaučuku

Symboly

δ	[-]	fázový posun
ϵ_0	[-]	počáteční deformace
ϵ	[-]	deformace
t	[s]	čas
ω	[s ⁻¹]	úhlová frekvence
f	[Hz]	frekvence kmitání
σ_0	[MPa]	počáteční napětí
σ	[MPa]	napětí
E	[MPa]	modul pružnosti v tahu
E'	[MPa]	reálná složka komplexního modulu pružnosti
E''	[MPa]	imaginární složka komplexního modulu pružnosti
E^*	[MPa]	komplexní modul pružnosti
ΔW	[J]	velikost rozptýlené energie v průběhu jednoho cyklu
W	[J]	potenciální energie
$\text{tg } \delta$	[-]	ztrátový činitel vnitřního tlumení
Ψ	[-]	koeficientem útlumu
π	[-]	Ludolfovo číslo
λ	[-]	logaritmický dekrement útlumu
A_n	[-]	velikost n-té amplitudy
A_{n+1}	[-]	velikost amplitudy, která jí následuje v n-tém cyklu tlumených kmitů

1 Úvod

Mezi běžně používané konstrukční materiály v technické praxi patří kompozitní systémy s polymerní matricí. Tyto materiály nacházejí čím dál tím větší uplatnění díky svým příznivým mechanickým vlastnostem, odolnosti vůči vnějším vlivům, nízké hustotě a přijatelné ceně. Vnitřní tlumení, ke kterému v těchto systémech dochází, je zajímavou a dosud ne zcela vyřešenou problematikou. Výběr jednotlivých typů polymerů nebo jejich směsí, vhodnost plniv a jejich charakteristika, stejně jako vliv mezifázového rozhraní patří mezi základní diskutované otázky této oblasti.

Cílem práce je hodnocení chování čtyř vybraných druhů plniv v typickém kompozitním systému a to zejména v závislosti na stupni plnění a s ohledem na specifické parametry jednotlivých druhů plniv. Byla použita částicová i vláknová plniva z materiálů kovových i nekovových, organických i anorganických. K hodnocení vnitřního tlumení je použita metoda měření útlumu volných kmitů vzorků kompozitních materiálů.

Práce je tvořena třemi částmi. První část – uvádí základní pojmy a vztahy související s řešenou problematikou vnitřního tlumení.

V druhé – experimentální části jsou uvedeny základní charakteristiky použitých materiálů, příprava vzorků, způsob měření ztrátového činitele, hodnocení charakteru mezifázového rozhraní.

Třetí část – závěrečná shrnuje veškeré získané poznatky z dané řešené problematiky práce.

2 Teoretická část

2. 1 Kompozitní materiály

Pod pojmem kompozitní materiály rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Obvykle je jedna fáze v kompozitu spojitá – takovou fázi nazýváme matrice. Fázi, která je nespojitá, nazýváme výztuž. V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně vyšší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.) a hlavním cílem vyztužení je tedy zlepšení komplexních vlastností celého kompozitního systému.

Pro kompozitní materiály je dále charakteristické, že se vyrábějí mechanickým mísením jednotlivých složek. Tím se liší např. od slitin, které jsou rovněž heterogenní. U slitin však jednotlivé fáze vznikají fázovými přeměnami např. při tuhnutí a jsou tedy blízko termodynamické rovnováhy. Některé typy slitin (eutektika) lze metodou usměrněného tuhnutí připravit se strukturou velmi podobnou vláknovým kompozitům.

Mechanické vlastnosti kompozitních materiálů jsou funkcí řady parametrů, z nichž nejdůležitější jsou následující: mechanické vlastnosti matrice a výztuže, délka vláken výztuže, soudržnost matrice a výztuže, objemový podíl a uspořádání výztuže [1, 2].

2. 2 Současné požadavky na kompozity

Cílevědomé vytváření nových kompozitních materiálů má za svůj účel splnění některých požadavků, které u klasických materiálů jsou jen těžko splnitelné.

Jde zejména o tyto požadavky:

- zvýšení tuhosti (zvláště specifické tuhosti – poměru Youngova modulu a hustoty),
- zvýšení pevnosti (zvláště specifické pevnosti – poměru meze pevnosti a hustoty),
- zvýšení rozměrové stability,
- zvýšení houževnatosti (odstranění křehkosti),
- zvýšení teplotní stability (rozšíření teplotního intervalu použitelnosti),
- snížení propustnosti pro kapaliny nebo plyny,
- modifikace elektrických vlastností (zvýšení resp. snížení elektrické vodivosti),
- snížení nasákavosti,
- zmenšení teplotní roztažnosti,
- zvýšení korozní nebo chemické odolnosti,

- udržení tuhosti a/nebo pevnosti při vysoké teplotě,
- snížení negativního dopadu na životní prostředí,
- redukce hmotnosti (snížení hustoty),
- snížení ceny,
- zvýšení mechanického tlumení (antivibrační a protihlukové materiály) [1].

Předkládaná diplomová práce se zabývá výzkumem v oblasti kompozitních materiálů zaměřeným na jejich vlastnosti a chování při dynamickém namáhání. Dynamické namáhání poskytuje informace o chování kompozitů, důležité pro jejich praktické využití jako konstrukčních materiálů. Pozornost bude nyní věnována tedy pouze jednomu z výše uvedených požadavků a to mechanického tlumení.

2. 3. Vnitřní tlumení ve hmotném prostředí

Celá řada materiálů je v praxi namáhána opakovanými deformacemi (např. pneumatiky při jízdě nebo v zatáčkách, ozubená kola při opakovaných záběrech apod.) Bylo prokázáno, že většina prasklin na konstrukčních hmotách jsou únavové lomy způsobené vibracemi a že pouze staticky namáhané konstrukce se v praxi téměř nevyskytují. Každý typ deformace jako tah, tlak, ohyb apod., kterým se těleso opakovaně namáhá, přechází na dynamickou zkoušku.

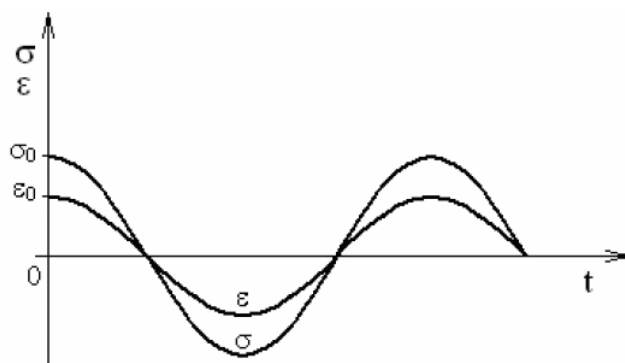
Napětí, při kterém dochází dynamickým namáháním k porušení materiálu, je podstatně menší než hodnota získaná při statické zkoušce. Zvláště nebezpečné je namáhání takovou frekvencí, se kterou je namáhaný materiál v rezonanci. Vzniká pak "špičkové napětí", které několikanásobně převyšuje určité mezní dynamické napětí. Proto se pevnostní chování materiálů zkouší nucenými kmity při různých frekvencích a vyhodnocují se útlumové vlastnosti, kde rezonance se zvláště projevuje u materiálů s malou útlumovou schopností [3].

Schopnost tlumit mechanické vibrace souvisí s viskoelasticitou materiálu. Uvažujeme-li harmonické dynamické namáhání (tzn. střídavě v tahu a tlaku) materiálu v oblasti elastických deformací pak se napětí i poměrná deformace všeobecně mění s časem. Poměrná deformace $\varepsilon(t)$ má přitom určité fázové zpoždění vůči působícímu napětí $\sigma(t)$. Je to způsobeno strukturálním tlumením materiálů, při kterém dochází k částečné přeměně vložené mechanické energie v teplo. V tomto případě se jedná o vnitřní tlumení materiálů. Množství disipované energie je měřítkem strukturálního tlumení. Z hlediska disipace energie při dynamickém namáhání se rozdělují materiály na elastické, viskózní a viskoelastické [4, 5].

2. 3. 1 Elastické materiály

Ideálně elastický materiál je takový druh materiálu, u kterého veškerá energie akumulovaná v materiálovém vzorku při jeho zatížení je zpětně využita při odlehčení

tohoto vzorku. U těchto materiálů tedy nedochází k žádné disipaci vložené mechanické energie v teplo. Z tohoto důvodu jsou napětí a poměrná deformace ve fázi a fázový posun δ mezi napětím a poměrnou deformací je nulový ($\delta = 0$). Napětí a poměrná deformace se mění se stejnou kruhovou frekvencí ω (viz obr. 2. 1).



Obr. 2. 1 Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání u ideálně elastických materiálů [4].

Chování ideálně elastického materiálu popisují následující rovnice:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) = \sigma_0 \cdot \cos(2\pi \cdot f \cdot t) \quad (2. 1)$$

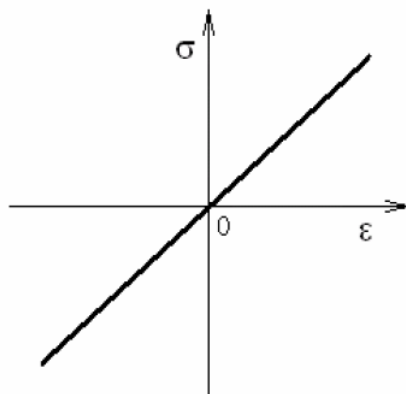
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) = \varepsilon_0 \cdot \cos(2\pi \cdot f \cdot t) \quad (2. 2)$$

kde σ_0 je amplituda napětí, ε_0 je poměrná deformace, t je čas, ω je kruhová frekvence a f je frekvence kmitání.

U ideálně elastických materiálů platí Hookův zákon (viz obr. 2. 2), při kterém je lineární závislost mezi napětím a poměrnou deformací:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2. 3)$$

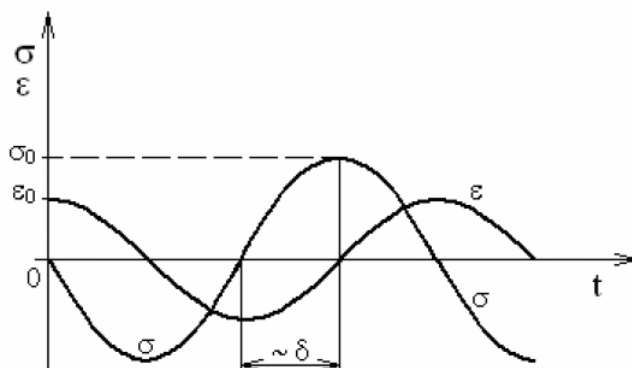
kde E je konstanta úměrnosti, tzv. Youngův modul pružnosti v tahu materiálu [4, 5, 6].



Obr. 2. 2 Chování ideálně elastického materiálu [4].

2. 3. 2 Viskózní materiály

Ideálně viskózní materiály se chovají při harmonickém namáhání ve srovnání s čistě elastickými materiály zcela jinak (viz obr. 2. 3).



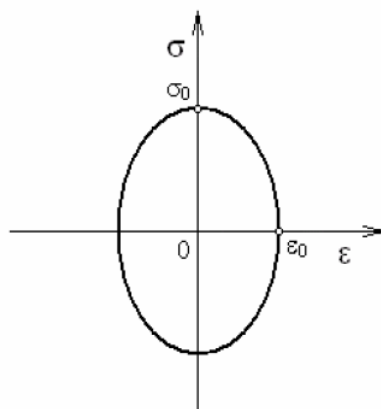
Obr. 2. 3 Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání u ideálně viskózních materiálů [4].

Veškerá energie vložená v materiálovém vzorku při jeho zatížení se disipuje v teplo. Nedochází tedy k žádnému zpětnému využití vložené mechanické energie při odlehčení tohoto vzorku. U těchto materiálů nejsou napětí a poměrná deformace ve fázi. Napětí předbíhá poměrnou deformaci, přičemž fázový posun mezi těmito dvěma veličinami $\delta = \pi/2$. Chování viskózních materiálů popisují následující rovnice:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta) = \sigma_0 \cdot \cos\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) = -\sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2. 4)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (2. 5)$$

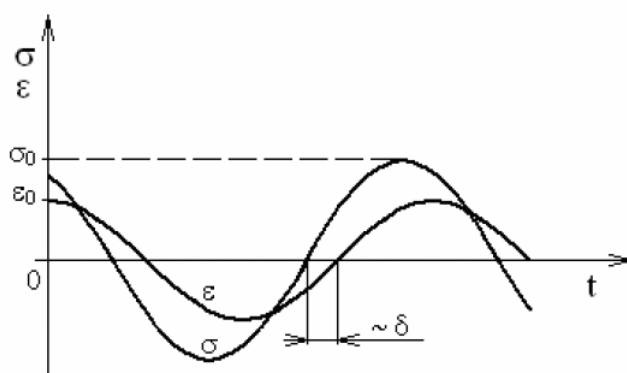
Jak je zřejmé z obr. 2. 4, u viskózních materiálů neplatí Hookův zákon na rozdíl od elastických materiálů. V tomto případě je závislost mezi napětím a poměrnou deformací daná uzavřenou křivkou ve tvaru elipsy [4, 5, 6].



Obr. 2. 4 Časová závislost mezi napětím a poměrnou deformací při harmonickém namáhání u ideálně viskózních materiálů [4].

2. 3. 3 Viskoelastické materiály

Viskoelastické materiály jsou přechodovou oblastí mezi ideálně elastickými a viskózními materiály. Většina reálných látek je při namáhání charakterizována jak viskózním, tak i elastickým chováním. Jedná se především o přírodní a technické materiály (např. polymery, asfalty, apod.). Chování viskoelastických materiálů je schematicky znázorněno na obr. 2. 5. Část energie dodané při každém cyklu se ztrácí ve formě tepla a v důsledku toho je průběh deformace fázově posunutý za napětím o určitý fázový úhel δ . Napětí tedy předbíhá poměrnou deformaci, přičemž fázový posun mezi napětím a poměrnou deformací leží v intervalu $(0, \pi/2)$.



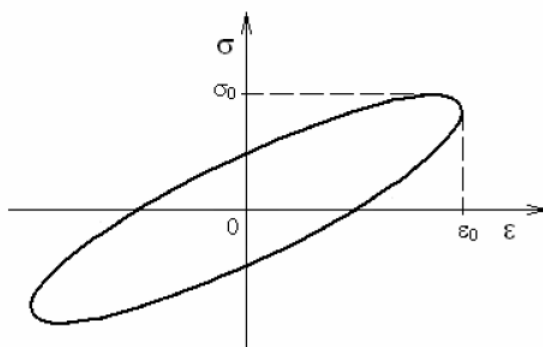
Obr. 2. 5 Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání u viskoelastických materiálů [4].

Pro napětí a poměrnou deformaci při viskoelastickém chování platí rovnice:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta) \quad (2. 6)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (2. 7)$$

Část vložené mechanické energie při harmonickém namáhání viskoelastických materiálů se zpětně využije při následném odlehčení. Zbytek energie se disipuje, přemění se v tepelnou energii. Tento proces je nevratný. Množství přeměněné mechanické energie v tepelnou energii je úměrné ploše hysterézní křivky (viz obr. 2. 6), která udává závislost mezi napětím a poměrnou deformací v průběhu jednoho cyklu při harmonickém namáhání viskoelastických materiálů. Protože závislost mezi napětím a poměrnou deformací je nelineární, neplatí u viskoelastických materiálů Hookův zákon.



Obr. 2. 6 Časová závislost mezi napětím a poměrnou deformací při harmonickém namáhání u viskoelastických materiálů [4].

Rovnici 2. 6, která popisuje časovou závislost napětí při harmonickém namáhání u viskoelastických materiálů, lze upravit následovně:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta) = \sigma_0 \cdot \cos \delta \cdot \cos(\omega \cdot t) - \sigma_0 \cdot \sin \delta \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2. 8)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos \delta \cdot \cos(\omega \cdot t) + \sigma_0 \cdot \sin \delta \cdot \cos\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (2. 9)$$

Výše uvedenou rovnici lze dále zjednodušit do tvaru:

$$\sigma = E' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) + E'' \cdot \varepsilon_0 \cos\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (2. 10)$$

kde E' je reálná složka komplexního (resp. dynamického) modulu pružnosti v tahu materiálu (resp. Youngův modul pružnosti v tahu) a E'' je imaginární složka komplexního modulu pružnosti v tahu materiálu (resp. ztrátový modul) [4, 5, 6].

Reálná složka komplexního modulu pružnosti charakterizuje pevnostní vlastnosti materiálů (tuhost), imaginární složka je adekvátní energii nevratně přeměněné v teplo. Obě složky jsou funkcí frekvence kmitání při harmonickém namáhání a jsou vyjádřeny rovnicemi:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (2.11)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (2.12)$$

Potom komplexní modul pružnosti E^* se skládá z reálné a imaginární složky a je dán vztahem:

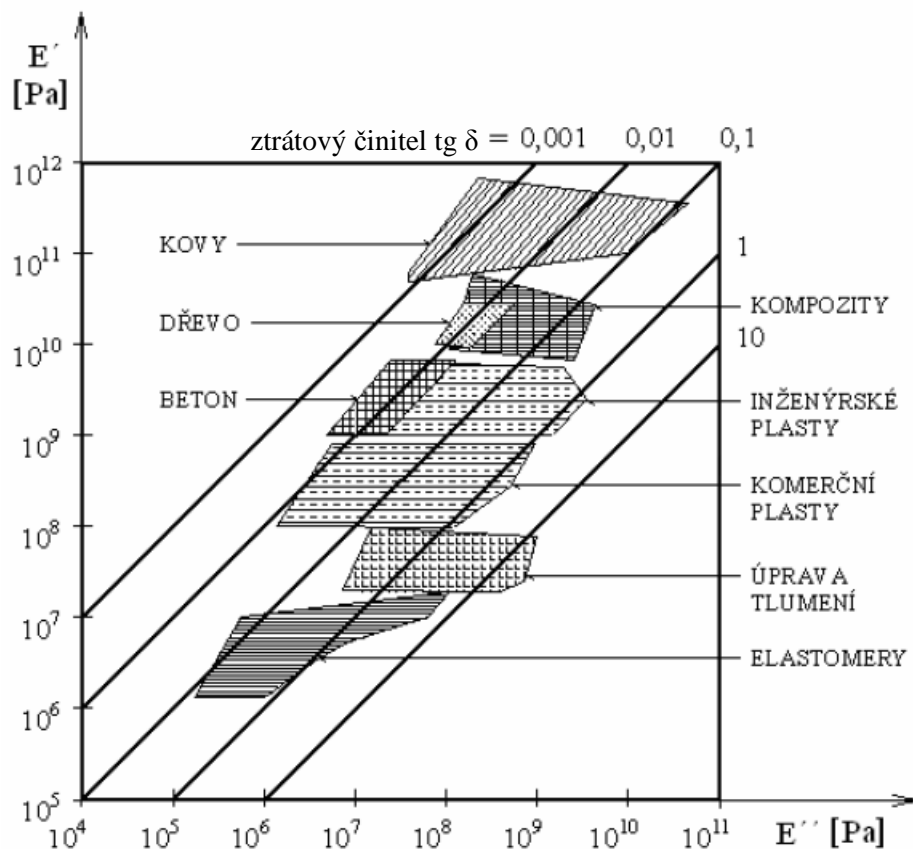
$$E^* = E' + i \cdot E'' \quad (2.13)$$

2.3.4 Vnitřní tlumení

Poměrem imaginární složky komplexního modulu pružnosti k jeho reálné složce je definován ztrátový činitel vnitřního tlumení δ :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.14)$$

Na obr. 2. 7 jsou graficky znázorněny rozsahy hodnot dynamického modulu E' , ztrátového modulu E'' pružnosti a činitele vnitřního tlumení vybraných druhů materiálů. Z tohoto obrázku je zřejmé, že nejmenší hodnoty činitele vnitřního tlumení jsou dosaženy především u kovových materiálů. Z tohoto důvodu kovy patří k materiálům, které se svými vlastnostmi nejvíce blíží k ideálně elastickým materiálům. Naopak některé druhy plastů, elastomerů a materiály se speciální úpravou tlumení dosahují vyšších hodnot činitele vnitřního tlumení a tím se blíží k ideálně viskózním materiálům [4, 7].



Obr. 2. 7. Porovnání materiálů z hlediska jejich viskoelastických vlastností [4].

Činitel vnitřního tlumení je tedy bezrozměrná veličina, která slouží k popisu materiálů z hlediska schopnosti tlumení mechanických vibrací. Z rovnice (2. 14) je zřejmé, že velikost činitele vnitřního tlumení $\text{tg } \delta$ závisí na velikosti fázového posunu δ mezi napětím a poměrnou deformací. Při nižších hodnotách fázového posunu (tzn. při $\delta \rightarrow 0$) převažují elastické vlastnosti, naopak při vyšších hodnotách fázového posunu (tzn. při $\delta \rightarrow \pi/2$) převažují tlumící vlastnosti u viskoelastických materiálů [4].

Mírou velikosti vnitřního tlumení je bezrozměrná veličina Ψ , kterou nazýváme koeficientem útlumu a je daná níže vztahem:

$$\Psi = \frac{\Delta W}{W} \quad (2. 15)$$

kde ΔW je velikost rozptýlené energie v průběhu jednoho cyklu a W je potenciální energie tělesa, odpovídající maximální energii v témže cyklu, v němž byla stanovena hodnota ΔW [7].

Koeficient útlumu je tedy dán poměrem energie rozptýlené a energie dodané do systému v průběhu jednoho cyklu a lze tedy vyjádřit jako:

$$\Psi = \frac{\Delta W}{W} = 2\pi \frac{E''}{E'} = 2\pi \operatorname{tg} \delta \quad (2.16)$$

Příčinou tlumení kmitů je překonávání vnitřních tření v materiálu tělesa, ke kterému je třeba určitého množství energie v každém cyklu. Celková energie kmitů se v každém cyklu zmenší o jisté množství, které se spotřebuje na překonávání odporů ve hmotě, a tím celková energie kmitů postupně klesá až k nule.

Experimentálně nejsnáze dosažitelná veličina k určení velikosti tlumení je logaritmický dekrement útlumu λ , který je dán vztahem

$$\lambda = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}} \quad (2.17)$$

kde A_n vyjadřuje velikost n -té amplitudy, A_{n+1} velikost amplitudy, která jí následuje v n -tém cyklu tlumených kmitů. Vzájemná závislost $\operatorname{tg} \delta$ a logaritmického dekrementu tlumení λ je určena následujícím vztahem:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\lambda}{\pi} \quad (2.18)$$

U kompozitních materiálů s polymerní matricí má podstatný vliv na vnitřní tlumení vlastní polymer, který je viskoelastický. Když se přidá k polymeru plnivo nastane značná změna v dynamických vlastnostech, ne jen v dynamickém a pružném modulu, ale také v jejich poměru, t.j. změní se ztrátový činitel, který je spojený s částí energie rozptýlené během dynamické deformace.

Velikost vnitřního tlumení je ovlivňována vlastnostmi a objemovým poměrem mezi matricí a vyztužujícími prvky, velikostí, tvarem vyztužujících prvků a kvalitou mezifázového rozhraní [7].

2.3.5 Metody měření vnitřního tlumení

Metody měření vnitřního tlumení jsou založeny na sledování útlumu kmitů kmitajících těles. Měřicí metody je možné rozdělit podle způsobu buzení kmitů a také podle způsobu registrace jejich průběhu. Různé varianty měřicích metod se navzájem liší frekvenčním a teplotním oborem nebo také tvary vzorků sledovaných materiálů [7, 8].

Dynamická mechanická analýza (DMA) je jedna z nejcitlivějších technik schopná charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu. Podstata metody DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí. Metoda odděluje viskoelastickou odezvu materiálu na

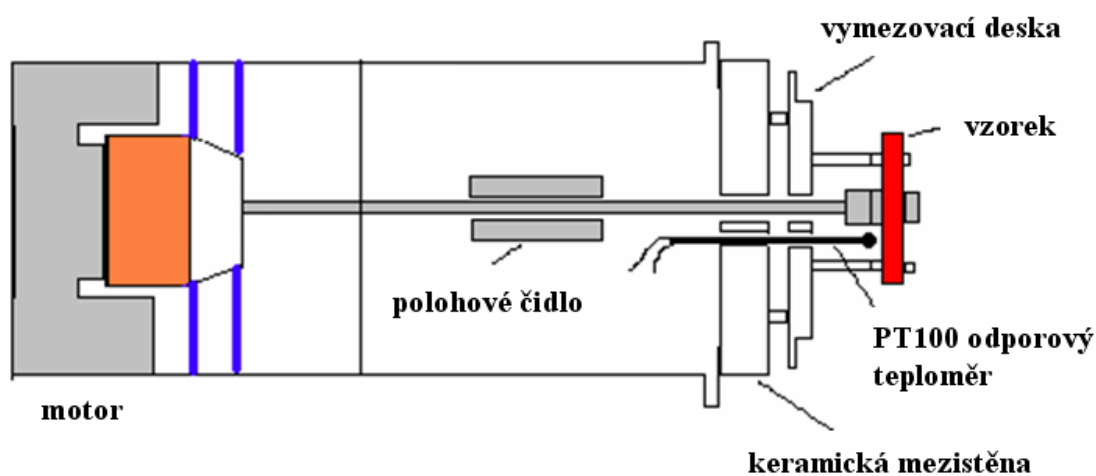
dvě komponenty: část E' , která reprezentuje elastický modul a část, která představuje útlumovou nebo viskozitní složku E'' . Tato separace měření do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie). To je základní princip DMA, který ji charakterizuje na rozdíl od ostatních metod testování mechanických vlastností látek [9].

2. 3. 5. 1 Popis metody DMA

K určení průběhu modulu a ztrátového činitele $\tan \delta$ lze využít dvě metody. První metoda je přímé určení modulu z amplitudy kladné a záporné půlvlny síly a deformace. Druhá metoda je založena na zcela odlišném principu – data se zpracují pomocí Fourierovi transformace a výsledkem je průběh modulu a ztrátového úhlu v závislosti na teplotě nebo čase pro každou harmonickou složku.

Pomocí DMA můžeme charakterizovat polymerní materiál závislostí modulu a útlumu nebo-li ztrátového úhlu na teplotě popřípadě na čase. Tím poskytuje základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a především ke zpracovatelnosti a použitelnosti výrobku. Metoda DMA je citlivá na posuzování sekundárních přechodů v polymerech [9].

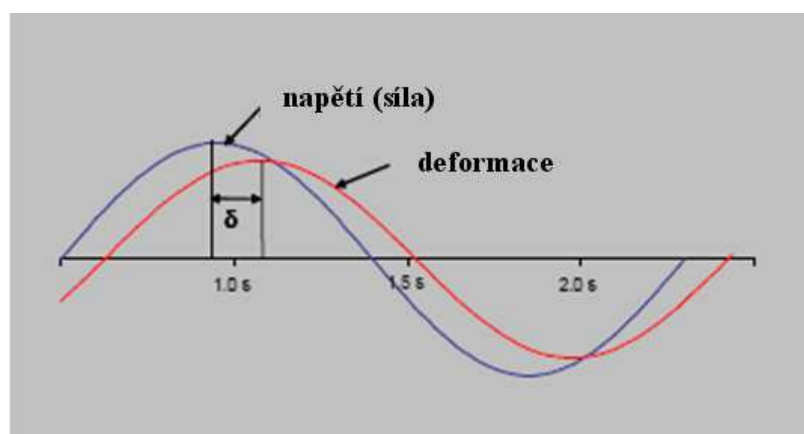
Dynamický mechanický analyzátor (viz obr. 2. 8), běžně označovaný právě jako DMA (Dynamic Mechanical Analyser), měří tuhost a tlumicí vlastnosti materiálu. Tuhost závisí na mechanických vlastnostech materiálu a jeho rozměrech. Ta je často přepočítána na modul, aby bylo možné vzájemné srovnání vzorků. Tlumení je vyjádřeno jako ztrátový činitel $\tan \delta$ a je spojeno s množstvím energie, které je materiál schopen pohltit. DMA je nejcitlivější metoda pro sledování změn v materiálu, jako jsou skelné přechody, kde se mechanické vlastnosti mění skokem [10].



Obr. 2. 8. Schéma DMA přístroje [10].

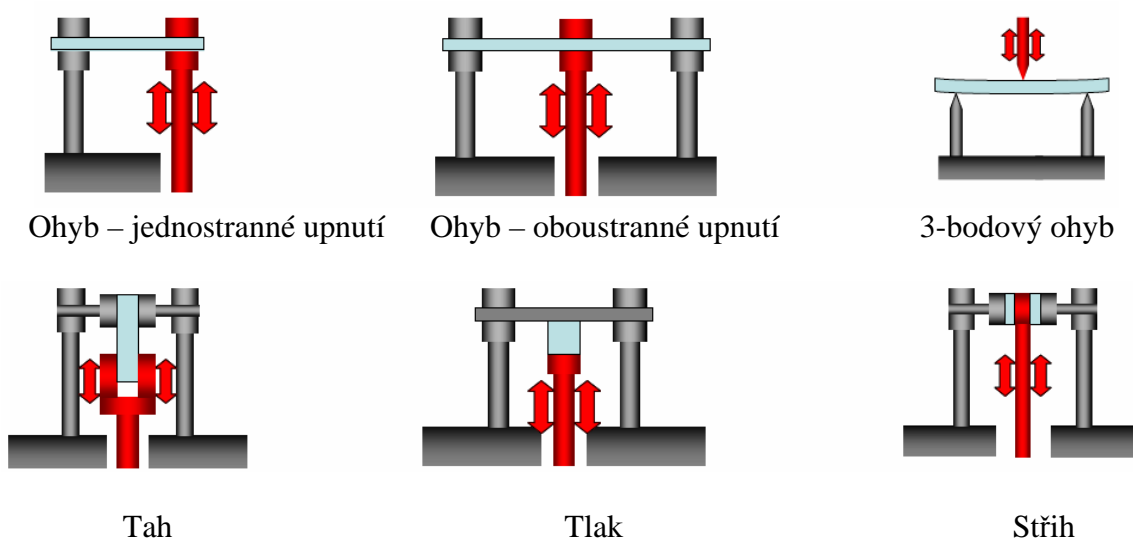
Provoz přístroje je poměrně jednoduchý. Síla (napětí) působí na vzorek a vyvozována motorem. Tlak je přenášén přes hnací hřídel na vzorek, který je sevřen v upínacím mechanismu. Při deformaci vzorku je polohovým čidlem měřena velikost posunutí. Napětí lze vypočítat z posunutí. Síla (nebo napětí) je aplikována sinusově s definovanou frekvencí. DMA je také často označována jako DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyser) protože při měření je teplota vzorku definována a může být změněna.

Velikost napětí a výsledná deformace jsou použity k výpočtu tuhosti zatěžovaného materiálu. Fázová prodleva mezi nimi (δ) se používá k určení $\tan \delta$ - faktoru vnitřního tlumení [10].



Obr. 2. 9. Časová závislost napětí a deformace [10].

V závislosti na tvaru a rozměrech může být vzorek v DMA přístroji upnut několika způsoby. Šest obvyklých uspořádání je uvedeno na obr. 2.10:



Obr. 2. 10. Obvyklé způsoby upnutí vzorků při různých namáháních [10].

3 Experimentální část

3.1 Výběr materiálů pro přípravu vzorků a jejich charakteristika

Matrice je spojitá složka, která zastává funkci pojiva výztuže a chrání většínou křehká vlákna v kompozitních systémech. Na výběr konkrétní polymerní matrice pro sledované kompozitní systémy byly kladeny tyto základní požadavky: snadná zpracovatelnost, homogenita a izotropní chování po zpracování, zaručená technická čistota, komerční dostupnost a zdravotní nezávadnost.

Jako matrice byl vybrán nekrytalizující polymer – epoxidová pryskyřice na bázi dianu, který se při podmínkách měření nachází pod teplotou skelného přechodu, tedy ve stavu kdy je obecně vnitřní tlumení všech polymerních materiálů minimální.

Pod pojmem epoxidové pryskyřice rozumíme sloučeniny, které obsahují v molekule více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Tato skupina je velmi reaktivní a na její schopnosti reagovat s velkým počtem látek, vedoucí k zesíťovaným makromolekulárním produktům, spočívají aplikace těchto pryskyřic jako lepidel, zalévacích a lisovacích hmot, laminátů a lakařských pryskyřic. Nejobvyklejším typem epoxidových pryskyřic jsou produkty alkalické kondenzace epichlorhydrinu s 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanem, nazývaným dian nebo bisfenol A, které tvoří asi 85% světové výroby. Epoxidové pryskyřice jsou bezbarvé nebo nažloutlé a za normální teploty téměř neomezeně skladovatelné. Jejich vytvrzování se provádí pomocí tzv. tvrdidel. Prakticky nejvýznamnější je vytvrzování pomocí polyadičních tvrdidel, např. polyaminů, polykarboxylových kyselin a anhydridů, apod. Při vytvrzování se neuvolňují žádné vedlejší produkty a dochází jen k velmi malému smrštění (okolo 2%). Tato vlastnost je velmi výhodná pro výrobky s požadavkem na přesné rozměry (malá tolerance) a pro výrobu kompozitů, kde je v důsledku minimálního smrštění minimalizováno vnitřní pnutí i ve velkých dílcích. Vytvrzené produkty mají za předpokladu, že dobře navržená licí směs je správně vytvrzena, velmi dobré vlastnosti v poměrně široké oblasti teplot. Jsou značně odolné vůči vodě, rozpouštědlům, roztokům kyselin a alkálií. Mají také výbornou přilnavost ke kovům, sklu, keramice, dřevu aj. [11].

K přípravě dále sledovaného kompozitního systému byla vybrána epoxidová pryskyřice na bázi dian-diglycidyletheru – ChS-Epoxy 371. Jedná se o středněmolekulární modifikovanou pryskyřici, reagující s vhodnými tvrdidly v příslušném poměru při normální nebo zvýšené teplotě. Nevytvrzená pryskyřice má vzhled žlutohnědé, silně viskózní kapaliny o specifické hustotě 1,13 g/cm³. K vytvrzování pryskyřice je doporučeno tvrdidlo P11 – chemicky se jedná o diethylentriamin [12].

Tabulka 3. 1 uvádí základní parametry udávané pro použitou pryskyřici jejím výrobcem, Spolkem pro chemickou a hutní výrobu, a.s. Ústí nad Labem.

Tabulka 3. 1 Základní parametry udávané pro epoxidovou pryskyřici ChS-Epoxy 371 Spolkem pro chemickou a hutní výrobu, a.s. Ústí nad Labem [12].

základní parametry	ChS – Epoxy 371
použité tvrdidlo poměr pryskyřice: tvrdidlo P11	diethylentriamin 100:7
podmínky vytvrzování [°C/hod.]	25/48
mez pevnosti v tahu [MPa]	42
modul pružnosti [MPa]	2500
mez pevnosti v ohybu [MPa]	88
teplota skelného přechodu [°C]	48
viskozita [Pa.s/23°C]	20 - 70
hustota [g/cm ³]	1,13
barva	slabě žlutá až žlutohnědá

Plněním licích epoxidových pryskyřic lze příznivě ovlivnit konečné vlastnosti odlitku. Použitím plniv je možné snížit koeficient teplotní roztažnosti čistého polymeru, zmenšit smrštění při vytvrzování, ovlivnit vzrůst teploty reakční směsi, snížit nasákavost a sklon k praskání odlitku, zvýšit jeho tuhost a tepelnou odolnost nebo elektrickou vodivost. Použitím plniv se mění viskoelastické chování polymerního materiálu, obvykle klesá mez pevnosti v tahu a tažnost, roste modul pružnosti a pevnost v tlaku.

Na základě rozdílného chemického složení, fyzikálních vlastností a tvarů byla vybrána v rámci řešení diplomové práce následující plniva uvedená v tab. 3. 2 s bližší charakteristikou v tab. 3. 3.

Tabulka 3. 2 Plniva

typ plniva	charakteristika
částicová	
korek	nepravidelný tvar částic, přírodní materiál
oxid titaničitý	malé kulovité částic
oxid železnato-železitý	malé kulovité částice
vláknová	
PbSn	cínovo-olovněné trubičky

Chování plniv v polymerní matrici je dáno jejich podstatou (plniva přírodní, syntetická, kovová, nekovová), hustotou, tvarem (částice, vlákna), velikostí, strukturou a hmotnostním zastoupením.

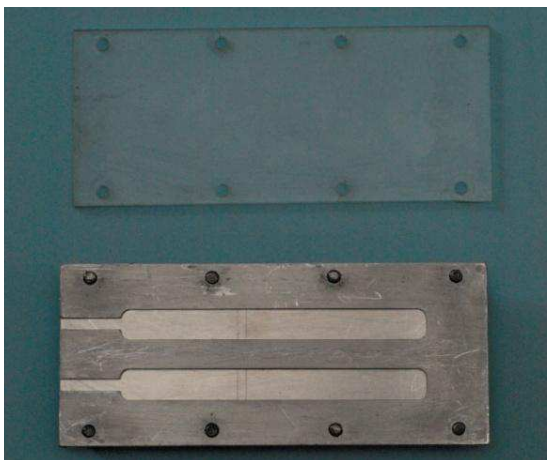
Tabulka 3. 3 Použitá plniva a jejich základní charakteristiky

plnivo (obchodní ná- zev)	složení [%]	hustota [g/cm ³]	tvar plniva	rozměry plniva [μm]
korek	45% suberin 27% lignin 12% celulóza	0,25 - 0,5*	nepravidelné částice s charakteristic- kou vnitřní strukturou	částice 400 - 500 μm
oxid titaničitý	92% TiO ₂ 4% Al ₂ O ₃ 3% SiO ₂ 1% ZrO ₂	4,2	agregáty kulovitých částic	agregáty 20 – 100 μm částice < 1 μm
oxid železna- to-železitý	99,99% Fe ₃ O ₄	4,9 – 5,1*	agregáty nepravidelných částic	agregáty 20 – 100 μm částice jednotky μm
PbSn trubičky	60% Sn 40% Pb	8,9	duté trubičky	průměr trubi- ček 45 μm délka trubiček 4 – 6 mm

V tabulce 3. 3 jsou uvedena použitá plniva včetně jejich základní charakteristiky. Jedná se o materiály technické čistoty bez povrchové modifikace. Obsah plniv v základní matrici je udáván hmotnostním dílem plniva na 100 hmotnostních dílů polymeru - dsk. Jednotka „dsk“ je běžně používaná v plastikařském průmyslu.

3. 2 Příprava vzorků

Postup při přípravě vzorků byl následující. Do nádoby, ve které bylo dané množství epoxidové pryskyřice (10 g), bylo vmícháno navážené množství plniva. Zavedením plniva do polymeru docházelo k tvorbě vzduchových bublin, které bylo nutno odstranit, proto byla směs zahřívána po dobu několika hodin. Poté byla připravena rozebíratelná duralová forma, opatřená odvětrávacími otvory. Aby se zabránilo přilnutí směsi ke stěnám formy, byly její plochy potřeny roztokem včelího vosku v technickém benzínu, který na nich vytvořil tenký film. Použitý roztok je vůči epoxidové pryskyřici inertní. Dále bylo pipetou odměřeno množství tvrdidla, které bylo vmícháno do směsi polymeru s plnivem. Vzniklá směs byla odlita do formy, která byla po uzavření umístěna do přetlakové nádoby. Ta je spolu s vyrovnávací nádobou připojena ke kompresoru zajišťujícímu přetlak. Vzorky byly vytvrzovány při přetlaku cca 0,75 MPa po dobu 24 hodin. Po vyjmutí z formy byly vzorky dotvrzeny příslušnou dobu při atmosférickém tlaku a laboratorní teplotě cca 22°C. Ze vzorků kompozitů, které byly vyjímány z forem, byly následně odstraněny nálitky a obroušeny otřepty. V použité formě bylo možné připravit pouze dvojici vzorků, proto bylo nutné postup přípravy několikrát opakovat.



a)



b)

Obr. 3. 1. Snímky použité formy (a) a přetlakové nádoby (b) [7].

3. 3 Hodnocení vzorků

3. 3. 1 Elektronová mikroskopie a prvková analýza

K hodnocení charakteru mezifázového rozhraní na lomových plochách kompozitních vzorků bylo použito elektronové mikroskopie – rastrovacího elektronového mikroskopu TESCAN Vega II XMU (viz obr. 3. 2) umístěného v laboratoři elektronové mikroskopie Škoda Auto VŠ v Mladé Boleslavi.



Obr. 3. 2. Rastrovací elektronový mikroskop Tescan Vega II XMU.

K získání obrazu využívá rastrovací (řádkovací) elektronový mikroskop pohyblivý svazek primárních elektronů. Nejprve je elektronový paprsek urychlován potenciálem mezi katodou a anodou, čímž získá energii. Poté je upraven jednou nebo dvěma kondenzorovými čočkami. Dále prochází soustavou vychylovacích cívek, kterou je zajištěno, že elektronový svazek postupně dopadne na všechna místa sledovaného povrchu vzorku. Interakce elektronového svazku s povrchem zkoumaného vzorku dává vzniknout řadě různě detekovatelných fyzikálních signálů, které lze zachytit vhodným detektorem [13].

Urychlovací napětí bylo zvoleno 20 kV a 30 kV, lomové plochy byly zobrazovány s využitím sekundárních nebo zpětně odražených elektronů.

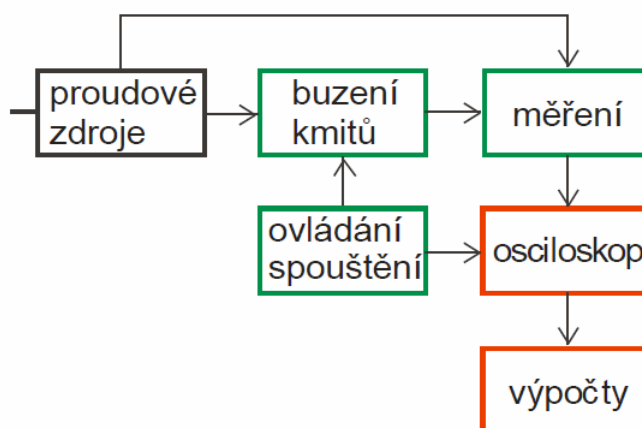
K identifikaci obtížně viditelných částic plniva v polymerní matrici bylo využito analýzy EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis). Tato analýza je vysoce účinná nedestructivní metoda lokálního kvalitativního a kvantitativního prvkového rozboru pevných látek. Je založena na interakci dopadajícího svazku urychlených elektronů a studovaného vzorku. Přístroje pro tuto metodu, elektronové mikroanalýzátory (mikrosondy), jsou v podstatě kombinací rastrovacího elektronového mikroskopu a spektrometrů rentgenového záření.

Hodnocené lomové plochy vzorků připravené pro elektronovou mikroskopii byly pokoveny tenkou vrstvou slitiny Au-Pd. Plochy určené pro prvkovou analýzu byly napařeny tenkou uhlíkovou vrstvou.

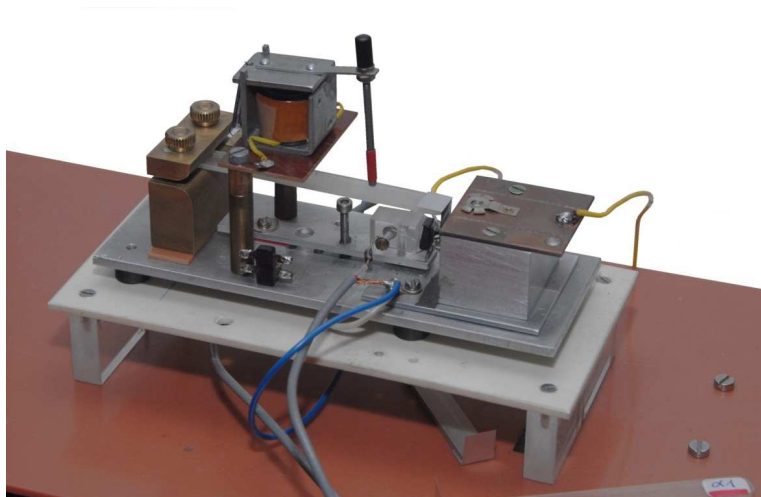
3. 3. 2 Měření vnitřního tlumení

V této kapitole je popsáno použité měřicí zařízení pro měření vnitřního tlumení a podmínky tohoto měření. Měření vnitřního tlumení v pevných látkách obecně je založeno na zjišťování průběhu tlumených kmitů v materiálech, které byly vystaveny působení vnějších sil. Pro měření tohoto typu byla vypracována řada metod, jež uvedený princip využívají. Mezi nejpropracovanější patří dynamicko-mechanická analýza – DMA, popsaná v kapitole 2. 3. 5. 1. Pro měření vnitřního tlumení hodnocených kompozitních systémů bylo použito zkonstruované zařízení pro analýzu tlumených kmitů splňující požadavky na citlivost a reprodukovatelnost měřených hodnot.

Základními prvky tohoto použitého zařízení jsou: část pro buzení volných kmitů vzorků materiálů a část pro vyhodnocování jejich útlumu – viz obr. 3. 2. Měřicí zařízení je určeno pro měření v oboru nízkých frekvencí při laboratorních teplotách.



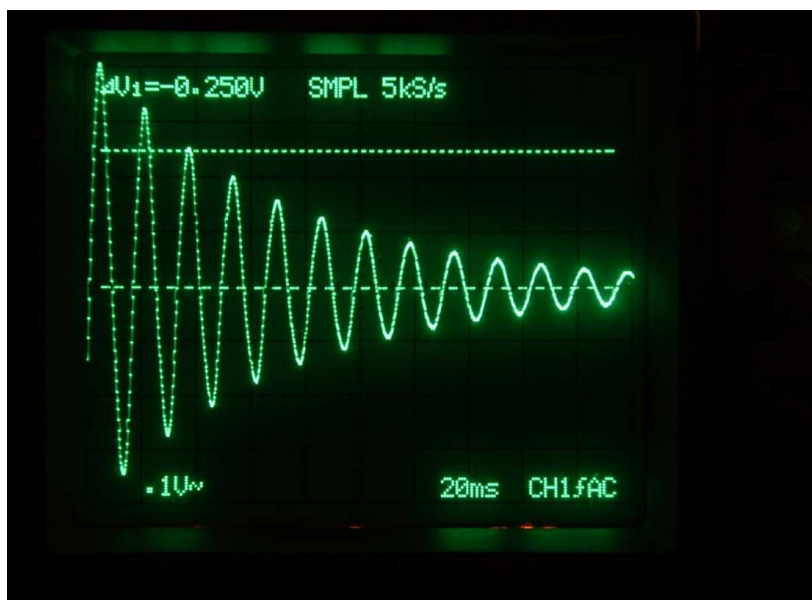
Obr. 3. 3. Blokové schéma zařízení pro měření vnitřního tlumení [7].



Obr. 3. 4. Mechanická část zařízení pro měření vnitřního tlumení se snímačem [7].

Vlastní měření útlumu tlumených kmitů materiálů probíhá při konstantní amplitudě výchozích kmitů. Tím je zajištěno zachování stejných podmínek pro všechny skupiny vzorků s různým obsahem plniva. Vyhodnocovány jsou vždy amplitudy tlumených kmitů ve stejné části odezvy. Tím je dosaženo minimálního rozptylu souboru hodnot z každého měření.

Průběhy tlumených kmitů vzorků kompozitních systémů jsou zobrazeny na stínítku paměťového osciloskopu, odečteny jednotlivé amplitudy a naměřené hodnoty zpracovány výpočtem podle vztahů uvedených v teoretické části.



Obr. 3. 5. Typický průběh tlumeného kmitu zobrazený na stínítku paměťového osciloskopu [7].

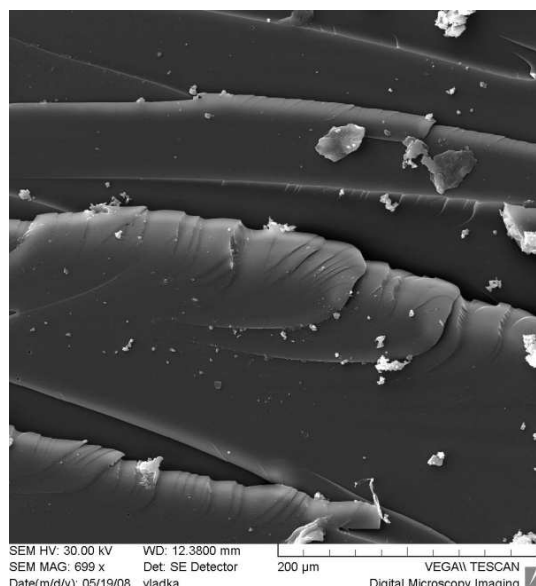
3. 3. 2. 1 Podmínky měření

Pro oblast použitých nízkých frekvencí v rozmezí 50 – 100 Hz byl použit způsob měření, kdy je vzorek ve tvaru trámku obdélníkového průřezu (šířky 10 mm, tloušťky 2 mm a délky 100 mm) jednostranně upevněn jako vetknutý nosník. Kmity ve vzorku byly vyvozeny jeho vychýlením z klidové polohy a následným okamžitým uvolněním. Měření probíhá při laboratorní teplotě a atmosférickém tlaku.

K vyhodnocení průběhu tlumených kmitů byl využit osciloskop s paměťovou funkcí, který zaznamenává průběhu amplitud jednotlivých cyklů tlumených kmitů.

3. 4 Hodnocení vnitřního tlumení kompozitních systémů

Mechanické vlastnosti epoxidové licí pryskyřice, která byla zvolena jako matrice sledovaných vzorků kompozitních systémů, závisejí na jejím chemickém složení a případné modifikaci. Oba tyto parametry jsou dány výrobcem pryskyřice. Chceme-li, aby bylo dosaženo optimálních vlastností odlitků, musí být dobře navržená licí směs správně vytvrzena. Toho lze dosáhnout vhodným nastavením poměru pryskyřice a tvrdidla, dostatečným promícháním směsi a optimálním způsobem vytvrzování daným dobou a teplotou. Pro vytvoření homogenního materiálu bez bublin musí být zajištěno jeho odplynění. Vzorky použité epoxidové pryskyřice ChS Epoxy-371 vykazovaly postupný nárůst pevnosti v tahu a modulu pružnosti v delším časovém intervalu až stovek hodin. Tento jev byl zaznamenán i v případě měření vnitřního tlumení, a proto byly všechny vzorky hodnoceny až po uplynutí doby delší než 30 dní po jejich vlastním odlití [11].



Obr. 3. 6. Lomová plocha vzorku vytvrzené neplněné epoxidové pryskyřice. Rastrovací elektronová mikroskopie [7].

Na obr. 3. 6 je vidět lomová plocha vytvrzené neplněné epoxidové pryskyřice ChS-Epoxy 371. Tato pryskyřice byla použita pro přípravu všech vzorků kompozitních materiálů, které byly hodnoceny. Lomové plochy vzorku epoxidové pryskyřice mají hladký povrch, drobné částice na těchto plochách jsou zřejmě pouze prachové částice [7].

Pro hodnocení vnitřního tlumení v kompozitních materiálech na bázi epoxidové pryskyřice byla vybrána celkem 4 plniva, z toho 3 druhy částicových plniv a 1 druh vláknového plniva. Tato plniva se lišila chemickým složením, hustotou, tvarem a velikostí částic.

Pro jednotlivé připravené kompozitní systémy jsou vždy uvedeny základní charakteristiky použitého plniva a mikroskopické snímky použitých plniv se základním popisem charakteru povrchu plniva. Součástí jsou grafy závislosti ztrátového činitele $\tan \delta$ na obsahu použitých plniv, mikroskopické snímky lomových ploch vybraných plnění, popis těchto snímků a závěrečné hodnocení vlivu plniva na vnitřní tlumení kompozitního systému.

3. 4. 1 Epoxidová pryskyřice – částice korku

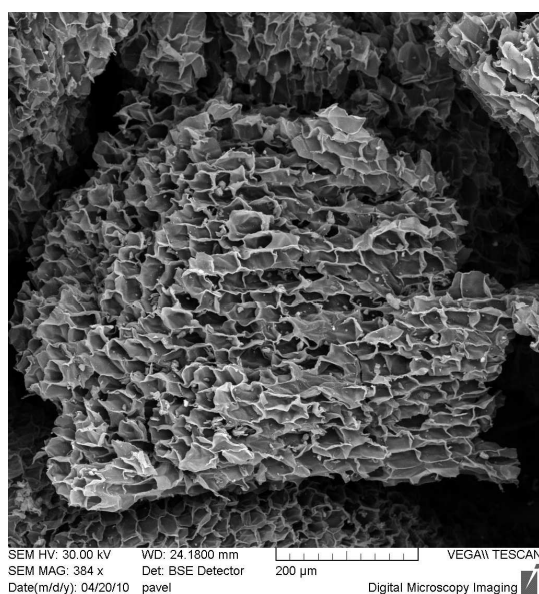
Korek je přírodní materiál. Je to silná a odolná stromová kůra, která se sklízí z korkového dubu. Korkové buňky jsou drobné, pentagonální nebo hexagonální hranoly. Každá buňka obsahuje vzduch (min. 50 obj. %), stěny buněk jsou tvořeny celulózą, suberinem a voskem. Suberin spolu s voskem způsobuje, že korek nepropouští ani tekutiny, ani plyny.

Je to materiál s velmi nízkou hustotou. Je lehký, pružný a odolný proti opotřebení otěrem. Má vynikající izolační vlastnosti z hlediska tepelného, zvukového i vibračního [14]. Korkové částice byly vybrány vzhledem k výše uvedeným parametřům.

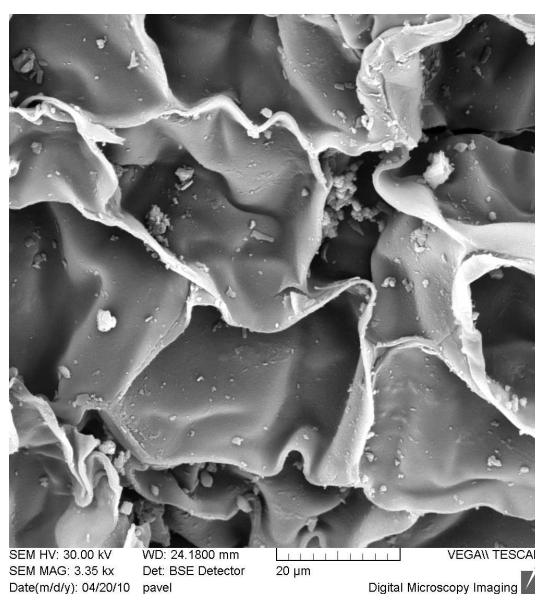
Tabulka 3. 4 Základní charakteristika použitého plniva

Plnivo	Složení	Hustota [g/cm ³]	Tvar plniva	Rozměry plniva [μm]
korek	45% suberin 27% lignin 12% celulóza	0,25 - 0,5*	nepravidelné částice s charakteristickou vnitřní strukturou	částice 400 - 500 μm

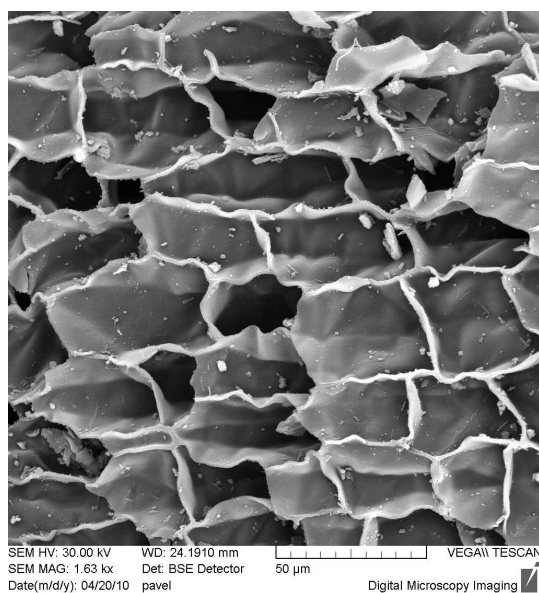
* hustota kompaktního materiálu



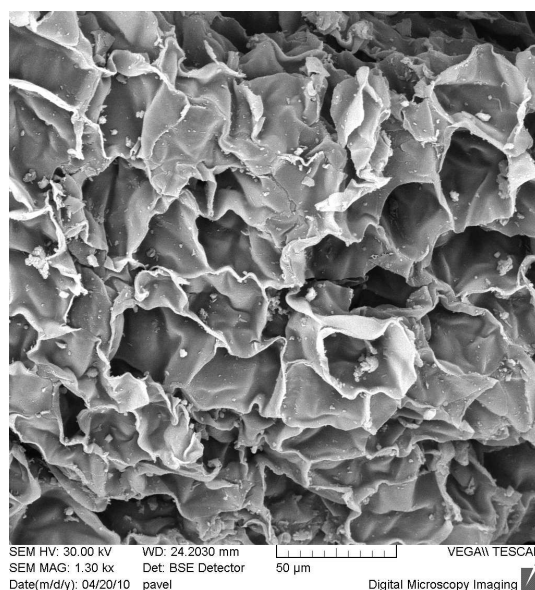
a)



b)



c)



d)

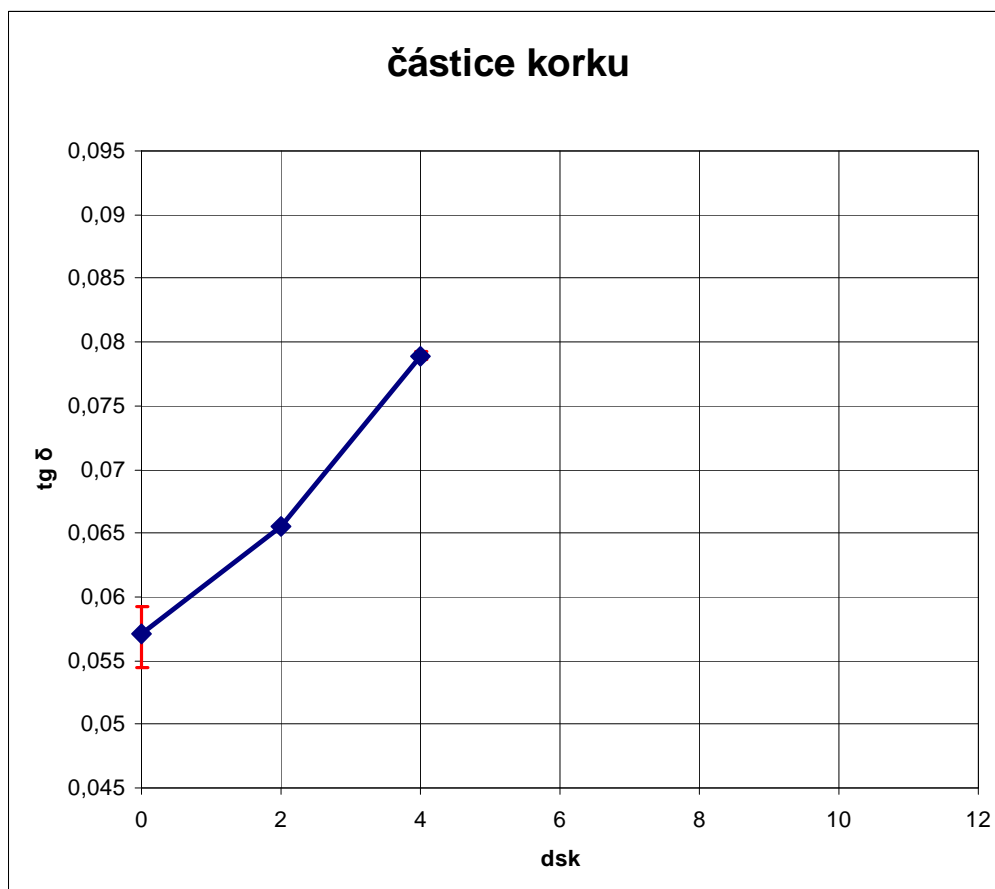
Obr. 3. 7. Částice korku. a) Přehledový snímek jedné korkové částice.

*b, c, d) Detailní snímky částic nepravidelného tvaru
s charakteristickou vnitřní strukturou.*

Ze snímku jsou dobře vidět jednotlivé buněčné stěny nepravidelných tvarů.

Rastrovací elektronová mikroskopie.

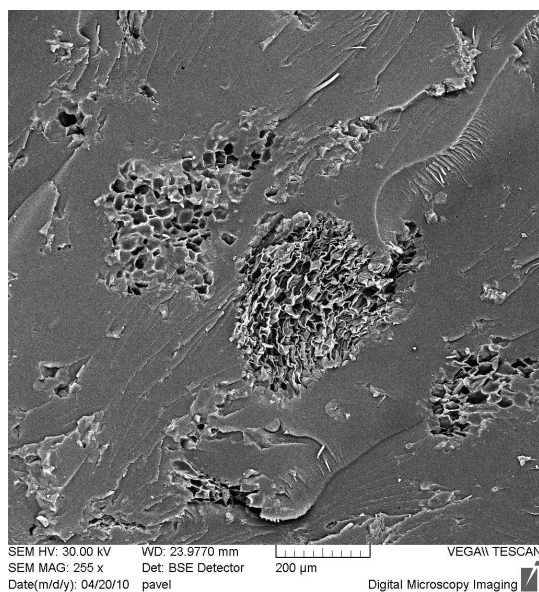
Z obr. 3. 7 a) je vidět nepravidelný tvar korkových částic, které byly použity jako plnivo. Jejich velikost se pohybuje v rozmezí 400 – 500 μm . Na obr. 3. 7 b, c, d) jsou jasně vidět nepravidelné korkové buňky, které pokud jsou uzavřené obsahují v sobě vzduch.



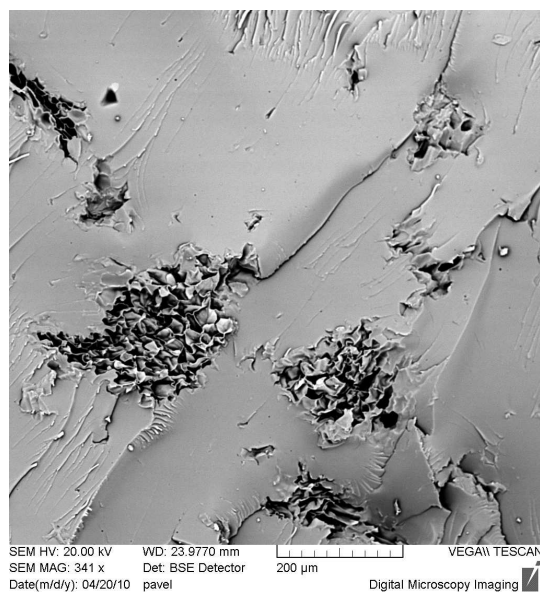
Obr. 3. 8. Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic korku v základní epoxidové matrici.

Z grafu obr. 3. 8 je vidět část rostoucí závislosti ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic korku v základní epoxidové matrici. Vzhledem ke značnému množství plynu obsaženého ve směsi při míchání vzorků nebylo možné připravit vzorky s vyšším plněním, ačkoliv byla příprava několikrát opakována.

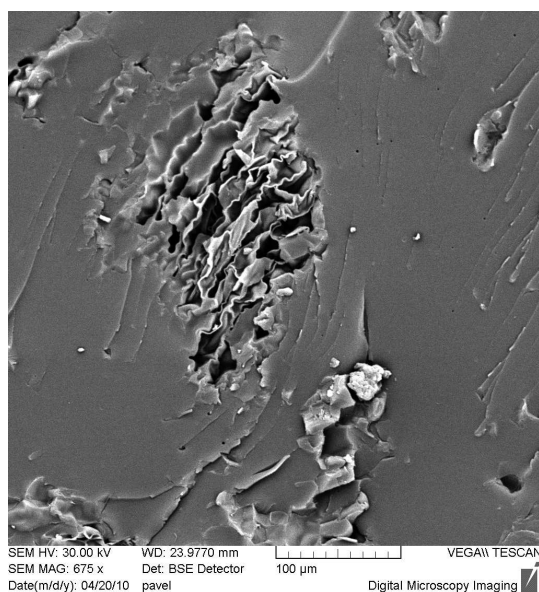
Z uvedeného grafu je zřejmé, že vliv použitého typu plniva je výrazný i při relativně malém plnění.



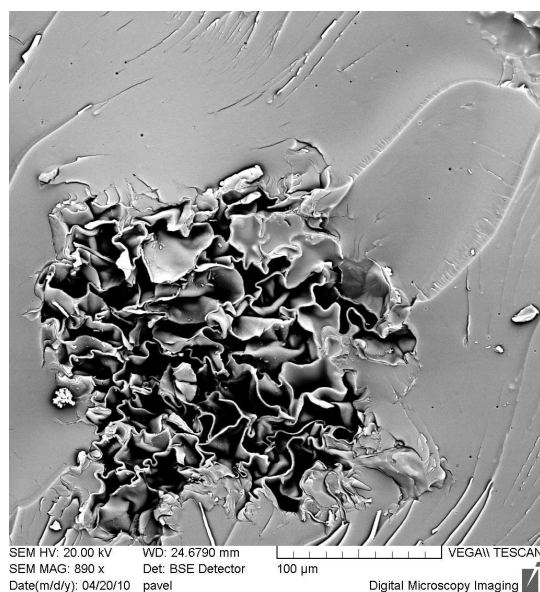
a)



b)



c)



d)

*Obr. 3. 9. Lomové plochy vzorku epoxidové pryskyřice s částicemi korku.
Obsah plniva 2 disk. a, b) Zobrazení vytvořeno pomocí zpětně
odražených elektronů – přehledový snímek lomové plochy.
c, d) Detailní snímek částice korku v polymerní matrici.
Rastrovací elektronová mikroskopie.*

Na obr. 3. 9 a, b) je dobře viditelná lomová plocha epoxidové pryskyřice, ve které jsou částice korku rozmístěny pravidelně a nedochází k tvorbě jejich shluků. Na obr. 3. 9 c, d) je vidět, že částice korku jsou polymerem dobře obklopeny. Mezi částicemi korku a epoxidovou pryskyřicí dochází ke kvalitnímu spojení. Na rozhraní plnivo - matrice nejsou patrné volné objemy. Adhezi mezi plnivem a polymerem lze považovat za dobrou.

3. 4. 2 Epoxidová pryskyřice – částice oxidu titaničitého

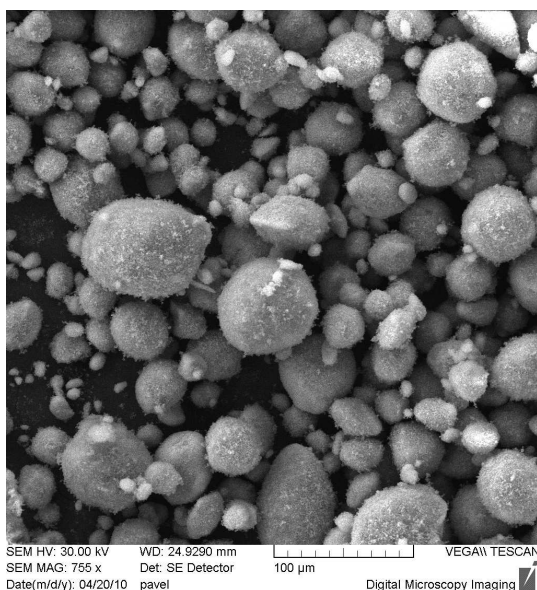
Titan je nemagnetický polymorfní kov. Nejstabilnější, a tedy nejrozšířenější sloučeninou titanu jsou jeho oxidy, zejména oxid titaničitý (TiO_2). V přírodě se oxid titaničitý vyskytuje ve třech základních modifikacích – jako anatas, rutil nebo brookit.

V praxi je nejpoužívanější prášková forma rutilu – titanová běloba. Tento jemný bílý prášek je mimořádně stálý, zdravotně zcela nezávadný s vysokou krycí schopností a patří proto mezi nejkvalitnější dostupné bílé pigmenty. Uplatňuje se při výrobě barev, ve sklářském a keramickém průmyslu, přidává se do směsí pro výrobu kvalitního papíru a jako anorganický pigment při výrobě plastických hmot [15].

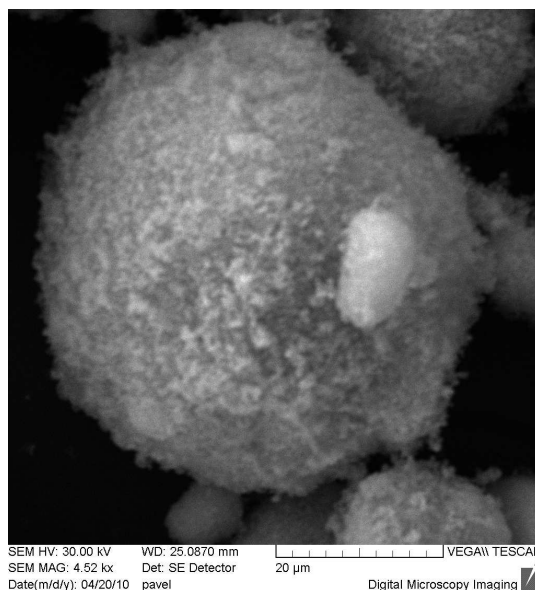
Tento materiál byl vybrán jako často používané plnivo se střední hustotou a malými sférickými částicemi.

Tabulka 3. 5 Základní charakteristika použitého plniva

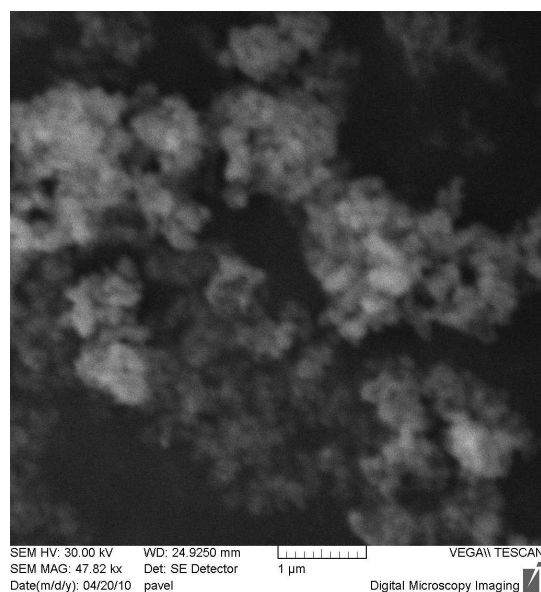
Plnivo	Složení	Hustota [g/cm ³]	Tvar plniva	Rozměry plniva [μm]
oxid titaničitý	92% TiO_2 4% Al_2O_3 3% SiO_2 1% ZrO_2	4,2	agregáty kulovitých částic	agregáty 20 – 100 μm částice < 1 μm



a)



b)



c)

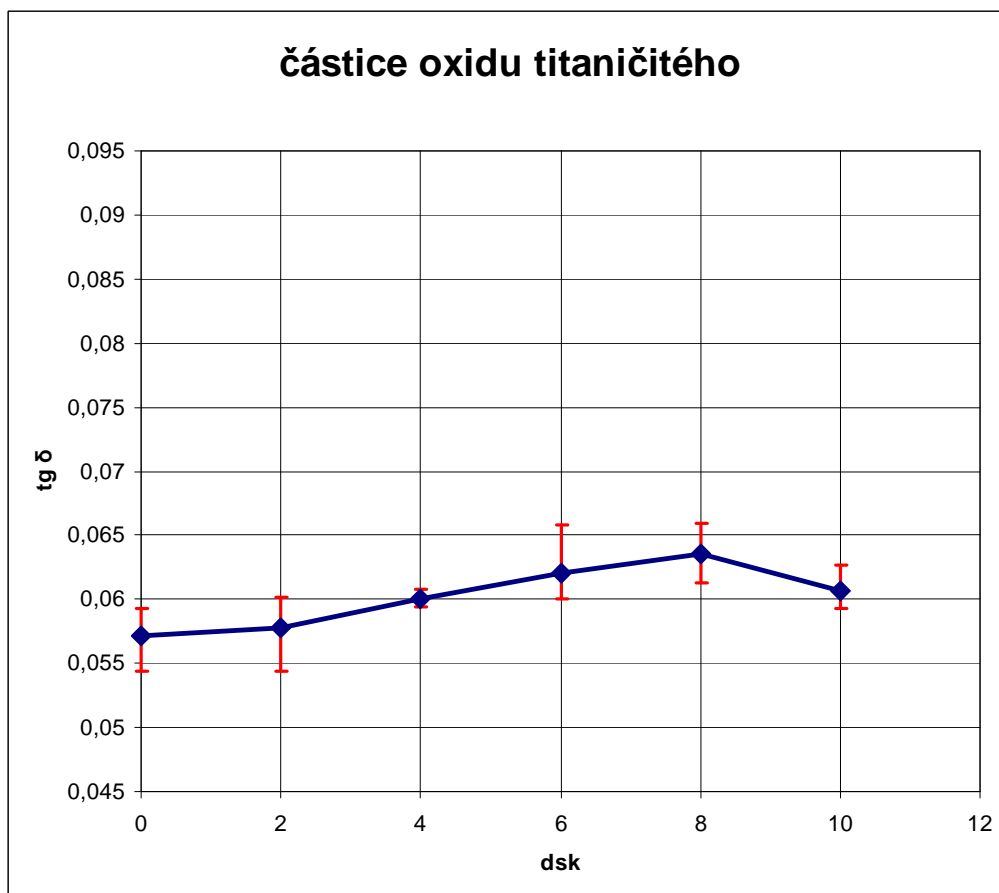
Obr. 3. 10. Částice oxidu titaničitého.

a) Rozložení velikostí agregátů plniva – přehledový snímek.

b) Povrch agregátu – detailní snímek.

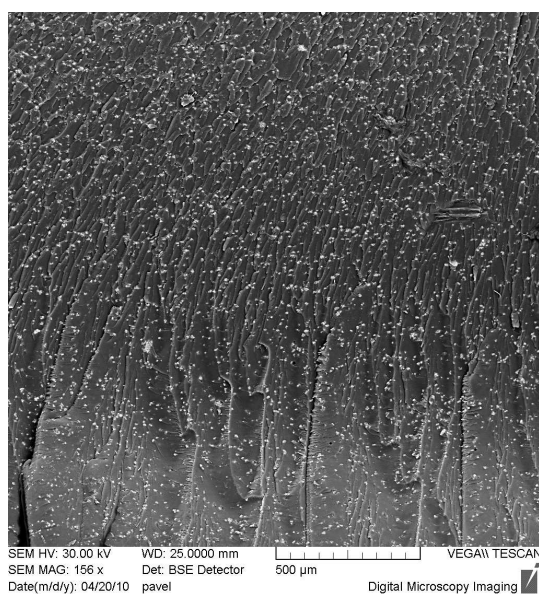
*c) Detailní snímek rozrušeného agregátu
Rastrovací elektronová mikroskopie.*

Z obr. 3. 10 a) je vidět rozložení velikostí agregátů oxidu titaničitého, jehož rozměry se pohybují v rozmezí od 20 μm do 100 μm . Na obr. 3. 10 b) je vidět, že povrch agregátů není hladký. Agregáty se snadno rozpadají na menší útvary. Velikost samotných částic tyto útvary tvořící je menší než 1 μm a jejich průměry lze ze snímků odhadnout na stovky nanometrů – viz obr. 3. 10 c).

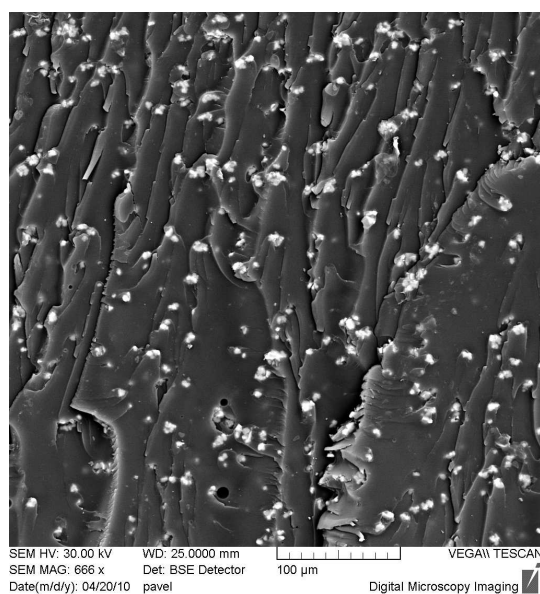


Obr. 3. 11. Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic oxidu titaničitého v základní epoxidové matrici.

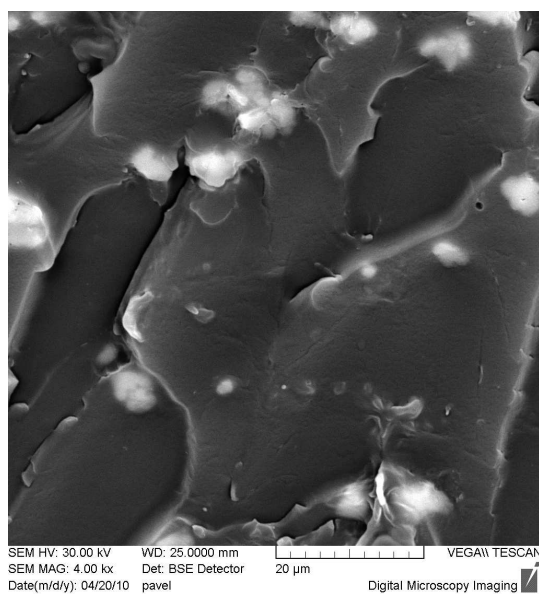
Z grafu obr. 3. 11 je vidět mírný nárůst hodnot ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ v závislosti na obsahu plniva v polymerní matrici. Hodnota ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ je zvýšena maximálně o 5% oproti neplněné pryskyřici. Tento nárůst hodnoty ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ není z hlediska materiálového hodnocení podstatný.



a)



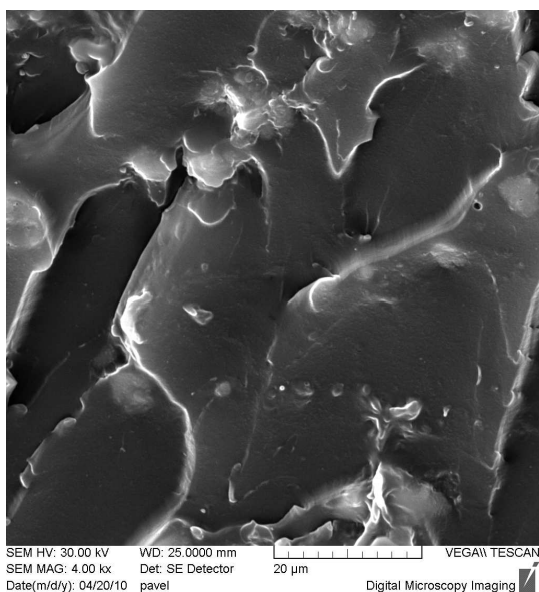
b)



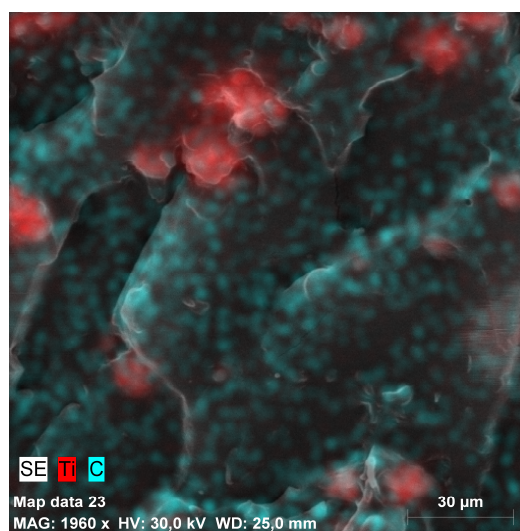
c)

*Obr. 3. 12. Lomové plochy vzorku epoxidové pryskyřice s částicemi oxidu titaničitého. Obsah plniva 10 dsb.
a, b) Zobrazení vytvořeno pomocí zpětně odražených elektronů – přehledový snímek lomové plochy.
c) Detailní snímek částic plniva v polymerní matrici.
Rastrovací elektronová mikroskopie.*

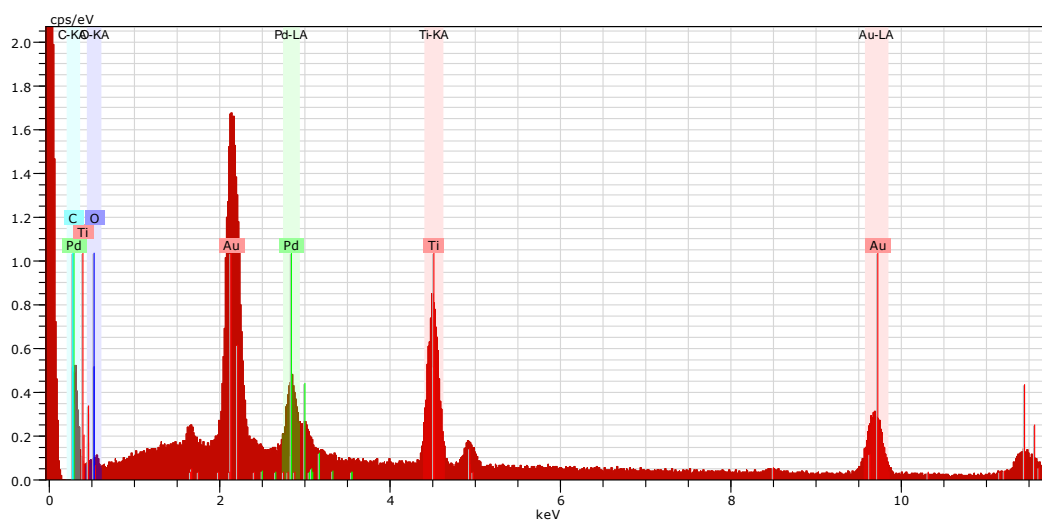
Z Obr. 3. 12 a, b) je dobře vidět rovnoměrné rozložení agregátů částic plniva v matrici. Na lomové ploše nejsou vidět žádné původní větší kulovité agregáty o rozměrech řádově desítek mikrometrů. Řádově menší agregáty oxidu titaničitého v jednotkách mikrometrů jsou dokonale obaleny epoxidovou pryskyřicí a vytvářejí homogenní strukturu – viz obr. 3. 12 c). Mezi agregáty částic plniva a polymerní matricí nejsou vidět žádné volné objemy - adhezi mezi plnivem a matricí je možné považovat za dobrou.



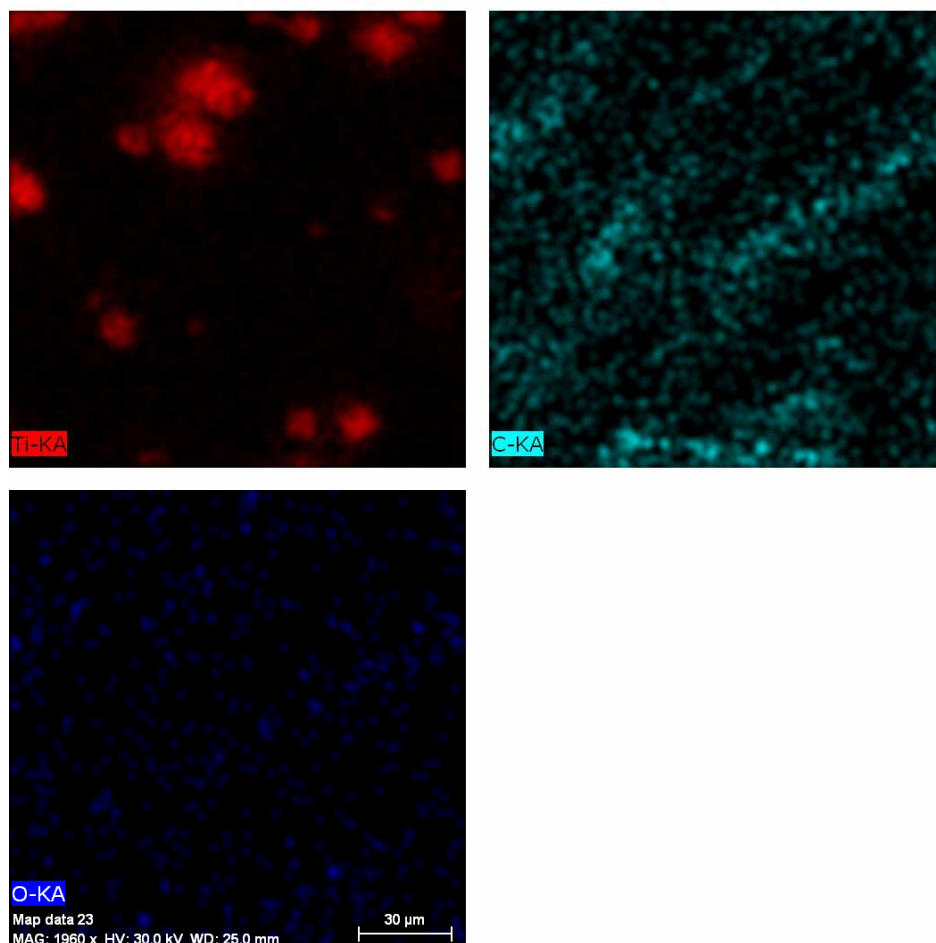
a)



b)



c)



d)

Obr. 3. 13. Lomová plocha vzorku epoxidové pryskyřice s částicemi oxidu titaničitého použitá pro prvkovou analýzu.

a) Oblast plochy vzorku epoxidové pryskyřice s částicemi oxidu titaničitého. b) Prvková analýza částic plniva uložených v polymerní matrici. c, d) Rozložení jednotlivých sledovaných prvků. Rastrovací elektronová mikroskopie. EDAX analýza.

Z obr. 3. 13 je dobře patrné rozložení sledovaných prvků – titanu a kyslíku, udávajících umístění oxidu titaničitého v epoxidové matrici.

3. 4. 3 Epoxidová pryskyřice – částice oxidu železnato-železitého

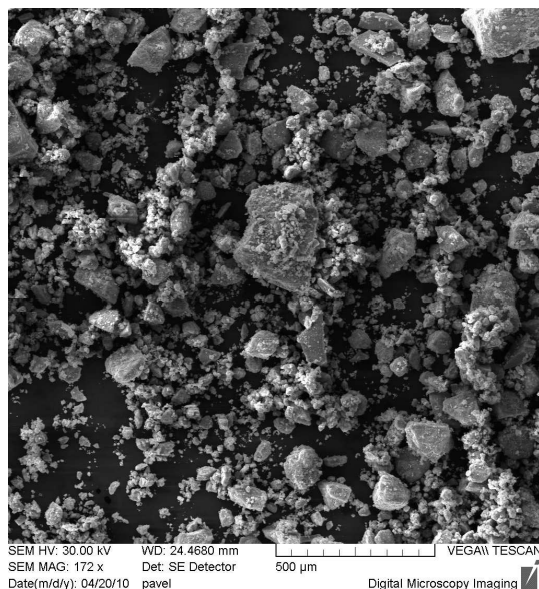
Oxid železnato-železitý (magnetit) je nejdůležitější a nejrozšířenější železná ruda. Jeho vznik je magmatický. Velikou část magnetitu představují drobná zrníčka v různých vyvřelých horninách, zvláště diabasů, čedičů aj. V přírodě tvoří černé kovově lesklé krystalky, nebo má tvar zrnitých agregátů. Jeho hlavním krystalovým tvarem je osmistěn (oktaedr). Magnetit je feromagnetický.

Používá se k výrobě železa. Čistý magnetit může obsahovat až 71% železa a proto je považován za nejlepší železnou rudu [16]. Nejedná se o běžně používané plnivo.

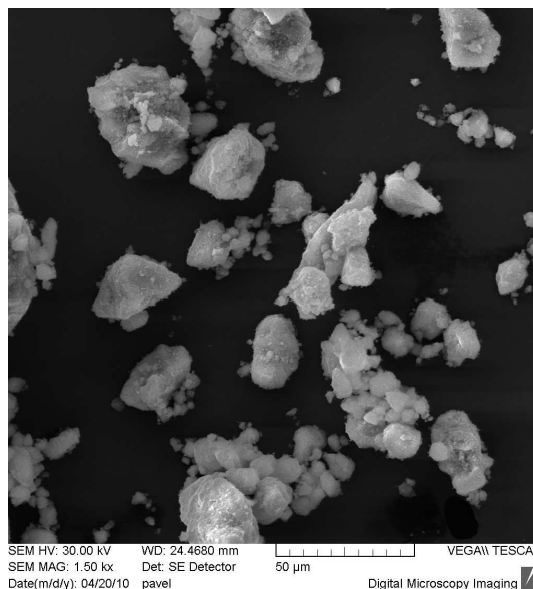
Tabulka 3. 6 Základní charakteristika použitého plniva

Plnivo	Složení	Hustota [g/cm ³]	Tvar plniva	Rozměry plniva [μm]
oxid železnato-železitý	99,99% Fe ₃ O ₄	4,9 – 5,1 *	agregáty nepravidelných částic	agregáty 20 – 100 μm částice jednotky μm

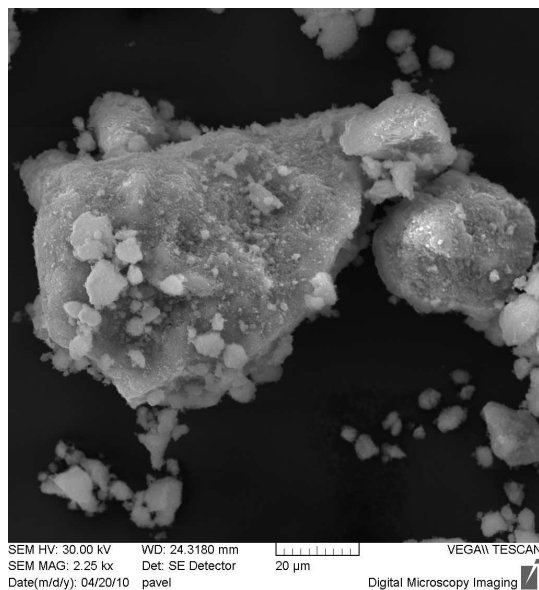
* hustota kompaktního materiálu



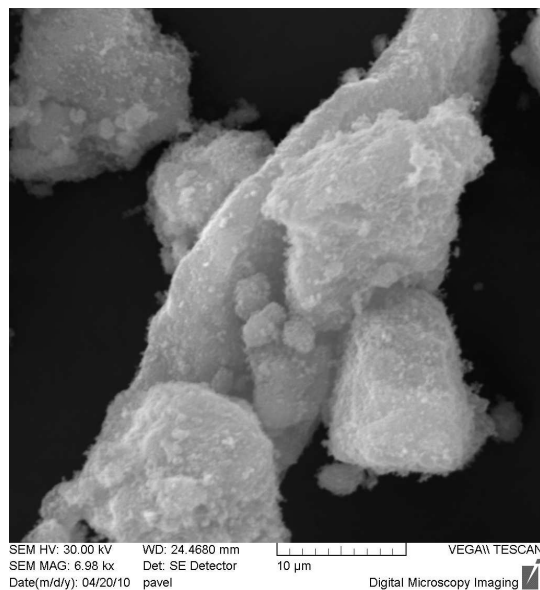
a)



b)



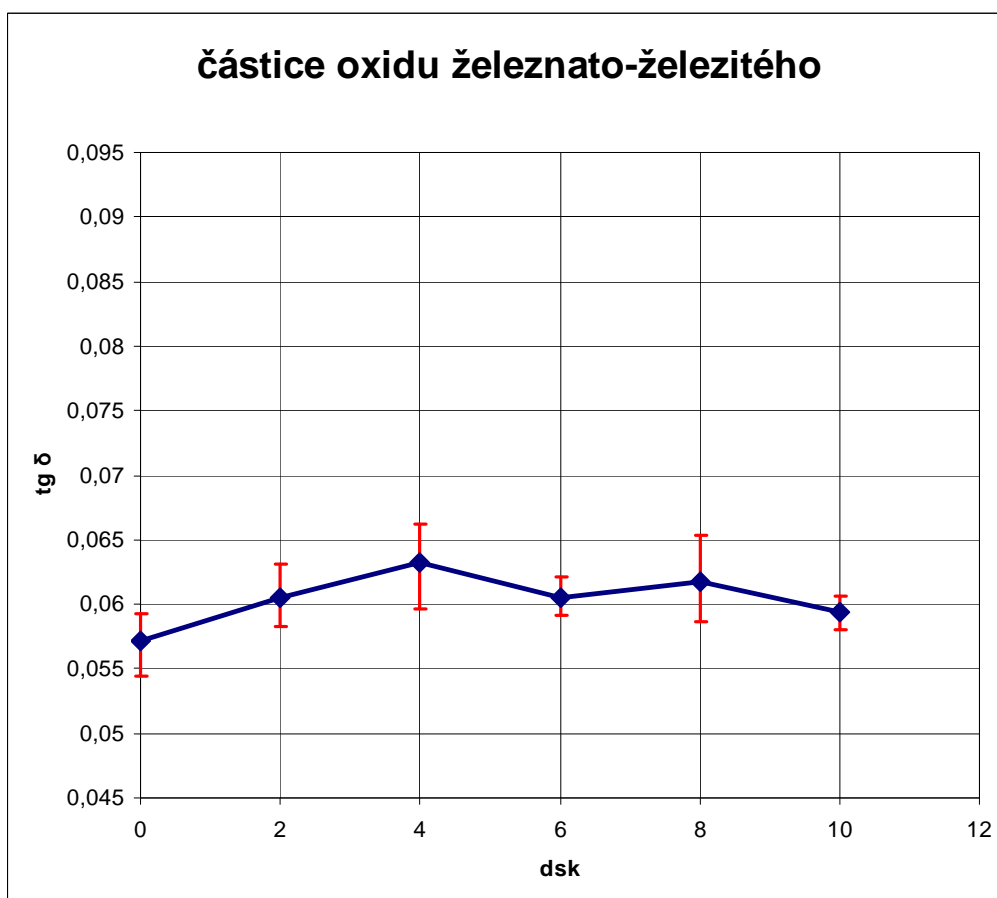
c)



d)

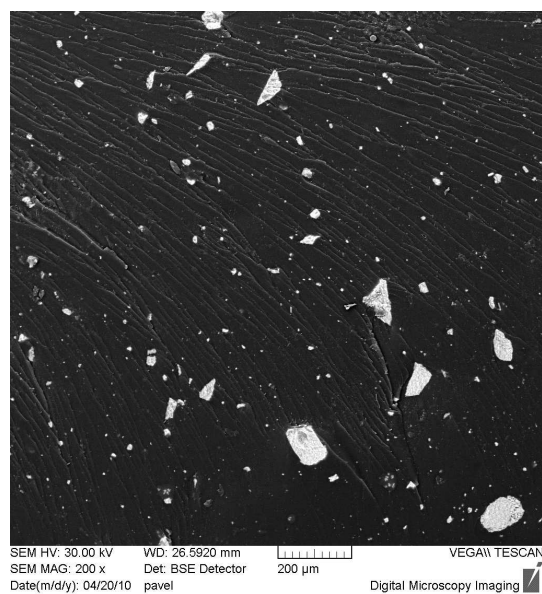
*Obr. 3. 14. Částice oxidu železnato-železitého.
a, b) Přehledové snímky rozložení velikostí agregátů částic plniva.
c, d) Detailní snímky nepravidelných agregátů částic.
Rastrovací elektronová mikroskopie.*

Na obr. 3. 14 a, b) je vidět rozložení velikostí agregátů částic oxidu železnato-železitého. Povrch agregátů není hladký. – viz obr. 3. 14 c, d).

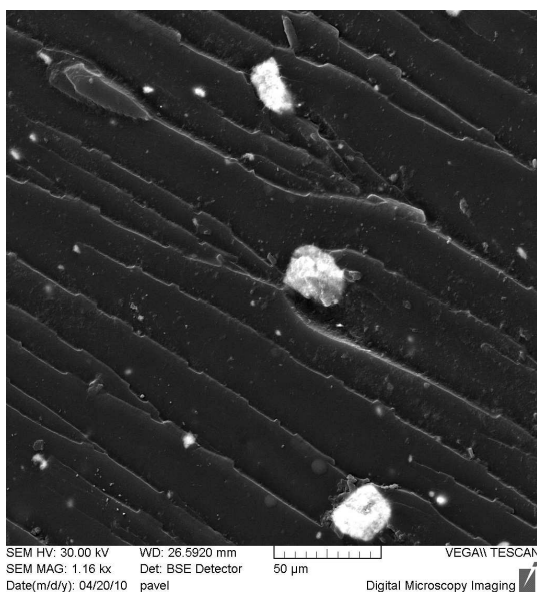


Obr. 3. 15. Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic oxidu železnato-železitého v základní epoxidové matrici.

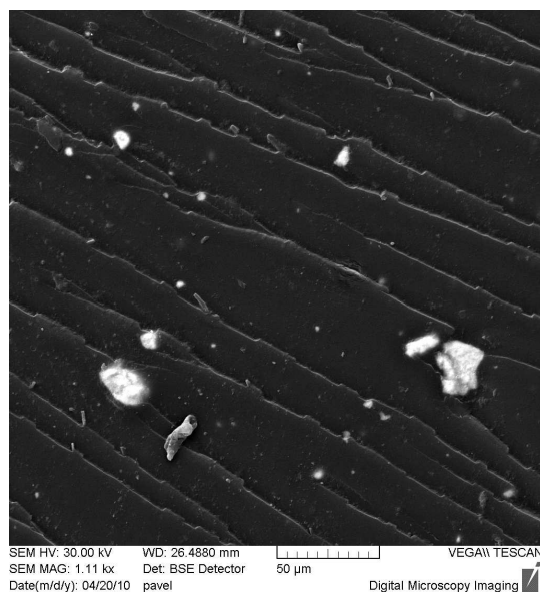
Z grafu obr. 3.15 je patrná nevýrazná závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic oxidu železnato-železitého v základní matrici. Rovnoměrně rozmístěné a zakotvené částice jsou při vibracích unášeny polymerní matricí a nepřispívají k růstu tlumení.



a)



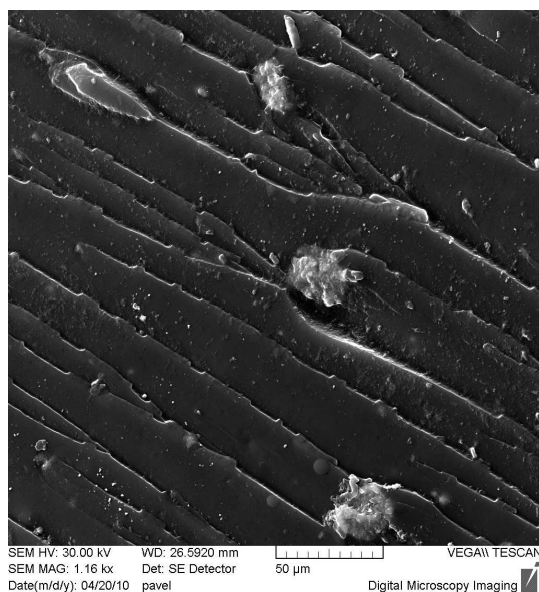
b)



c)

*Obr. 3. 16. Lomové plochy vzorku epoxidové pryskyřice s částicemi oxidu železnato-železitého. Obsah plniva 8 dsd.
a) Zobrazení vytvořeno pomocí zpětně odražených elektronů – přehledový snímek lomové plochy. b, c) Zobrazení vytvořeno pomocí zpětně odražených elektronů - detailní snímek plniva v polymerní matrici.
Rastrovací elektronová mikroskopie.*

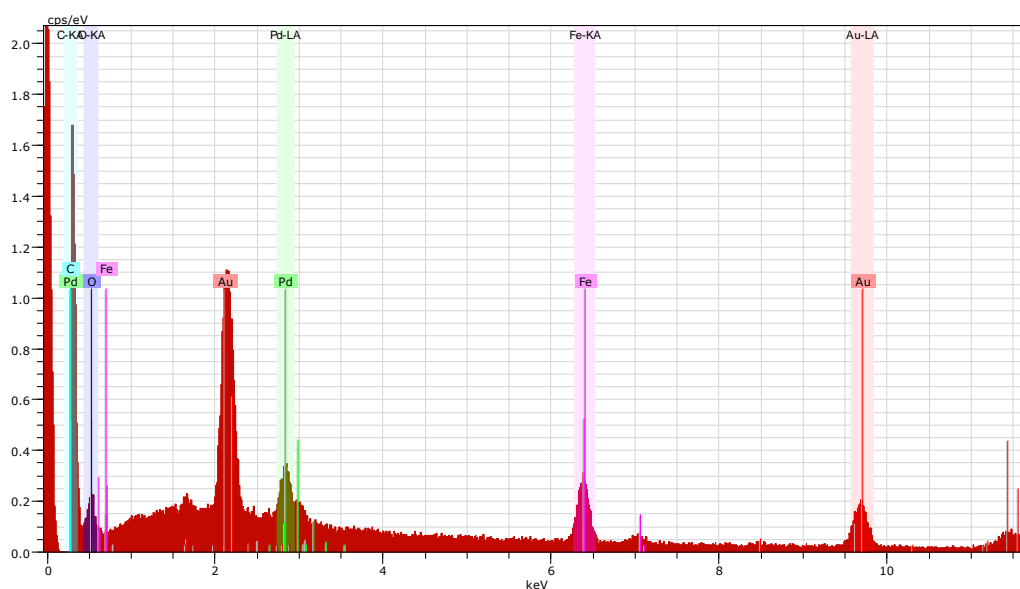
Viditelnost částic plniva na lomové ploše vzorku byla velmi špatná, a proto bylo k jejich identifikaci využito zpětně odražených elektronů. Na obr. 3.16 a) je patrné vcelku rovnoměrné rozložení částic oxidu železnato-železitého. Malé částice jsou v polymerní matici poměrně dobře zakotveny – viz obr. 3. 16 b, c). Adhezi na mezifázovém rozhraní lze považovat za dobrou.



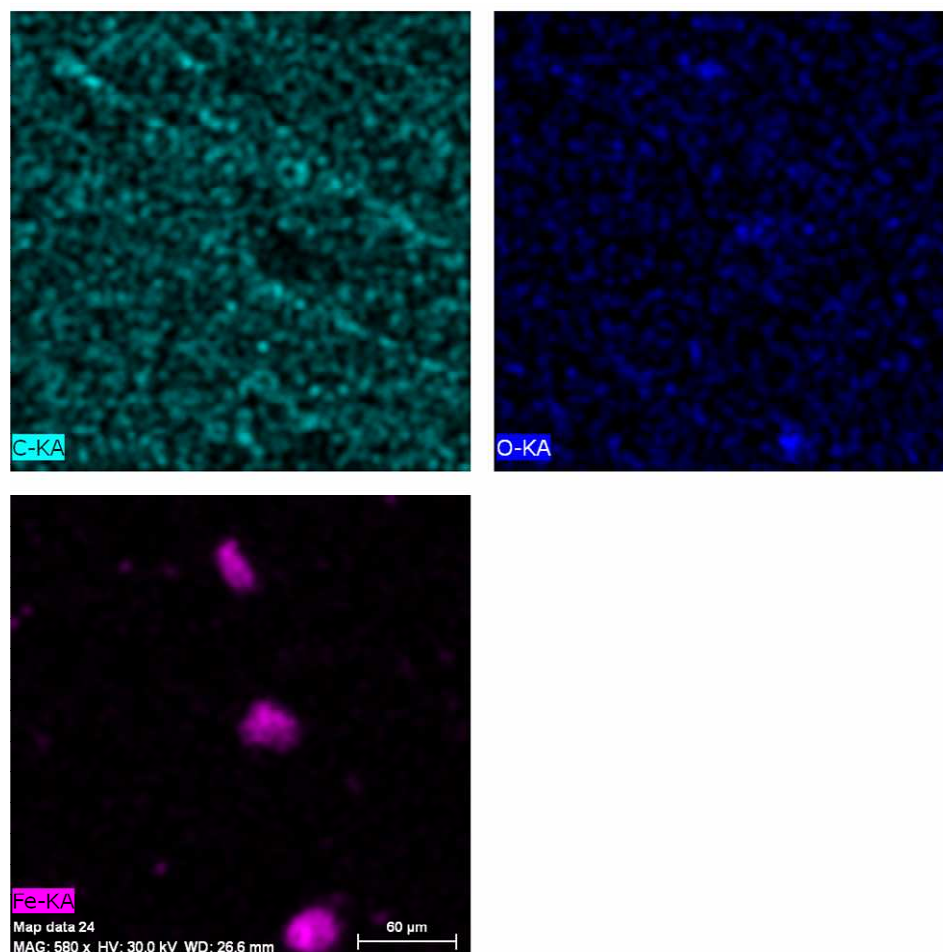
a)



b)



c)



d)

*Obr. 3. 17. Lomová plocha vzorku epoxidové pryskyřice s částicemi oxidu železnato-železitého použitá pro prvkovou analýzu. a) Oblast plochy vzorku epoxidové pryskyřice s částicemi oxidu železnato-železitého.
b) Prvková analýza částic plniva uložených v polymerní matrici.
c, d) Rozložení jednotlivých sledovaných prvků.
Rastrovací elektronová mikroskopie. EDAX analýza.*

Z obr. 3. 17 je dobře patrné rozložení sledovaných prvků – železa a kyslíku, udávajícího umístění oxidu železnato-železitého v epoxidové matrici.

3. 4. 4 Epoxidová pryskyřice – PbSn trubičky

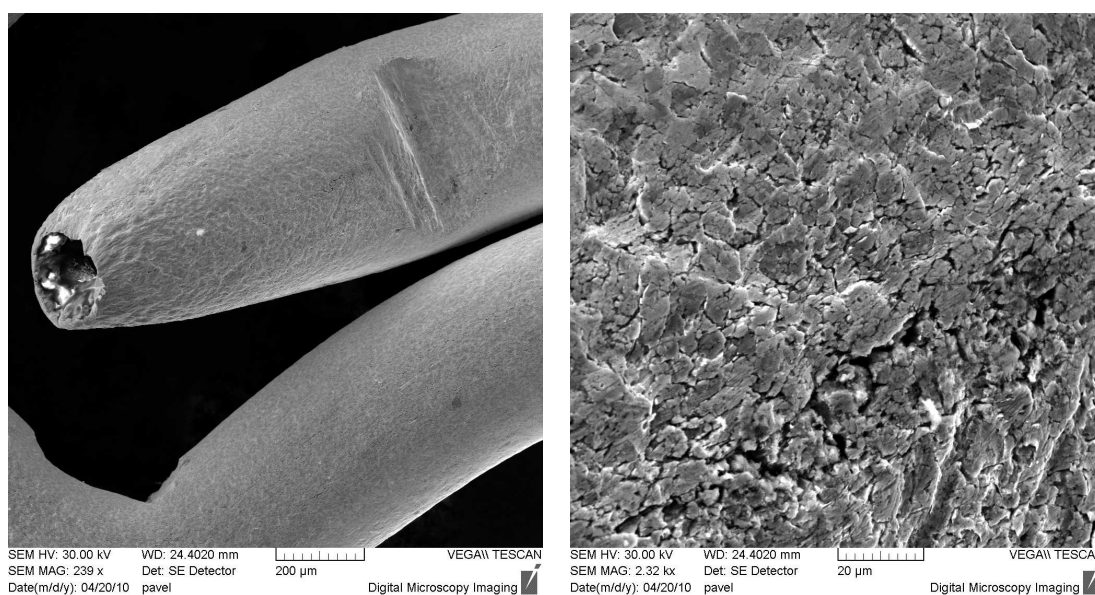
Olovo a cín jsou jedny ze základních složek měkkých pájek. Charakteristickými vlastnostmi měkkých pájek jsou nízká pracovní teplota a malá pevnost. Měkké pájky se dělí na cínové a speciální.

Cínové pájky jsou slitiny cínu s olovem s pracovními teplotami v rozmezí 190 až 350°C. Aktivní složkou pájek je cín, který zajišťuje dobrou smáčivost. Pájecí vlastnosti olova jsou nevyhovující, stačí však malá přísada cínu nebo jiného aktivního prvku a pájecí vlastnosti se podstatně zlepší. Cínové pájky pro pájení těžkých kovů mají obsah cínu v rozmezí 4 až 90% [17].

Pájecí drát – duté trubičky nejsou běžně používaným plnivem kompozitních systémů, ale byly zvoleny záměrně jako tvárný materiál s nízkým modulem pružnosti. Jsou plněny eumetholem, organickou látkou zabraňující vytváření kysličníků při pájení měkkými pájkami. Tento materiál se využívá pro nejjemnější pájení v elektrotechnice a mechanice [18].

Tabulka 3.7 Základní charakteristika použitého plniva

Plnivo	Složení	Hustota [g/cm³]	Tvar plniva	Rozměry plniva [μm]
PbSn trubičky	60 % Sn 40 % Pb	8,9	duté trubičky	průměr trubiček 45 μm délka trubiček 4 – 6 mm



a)

b)

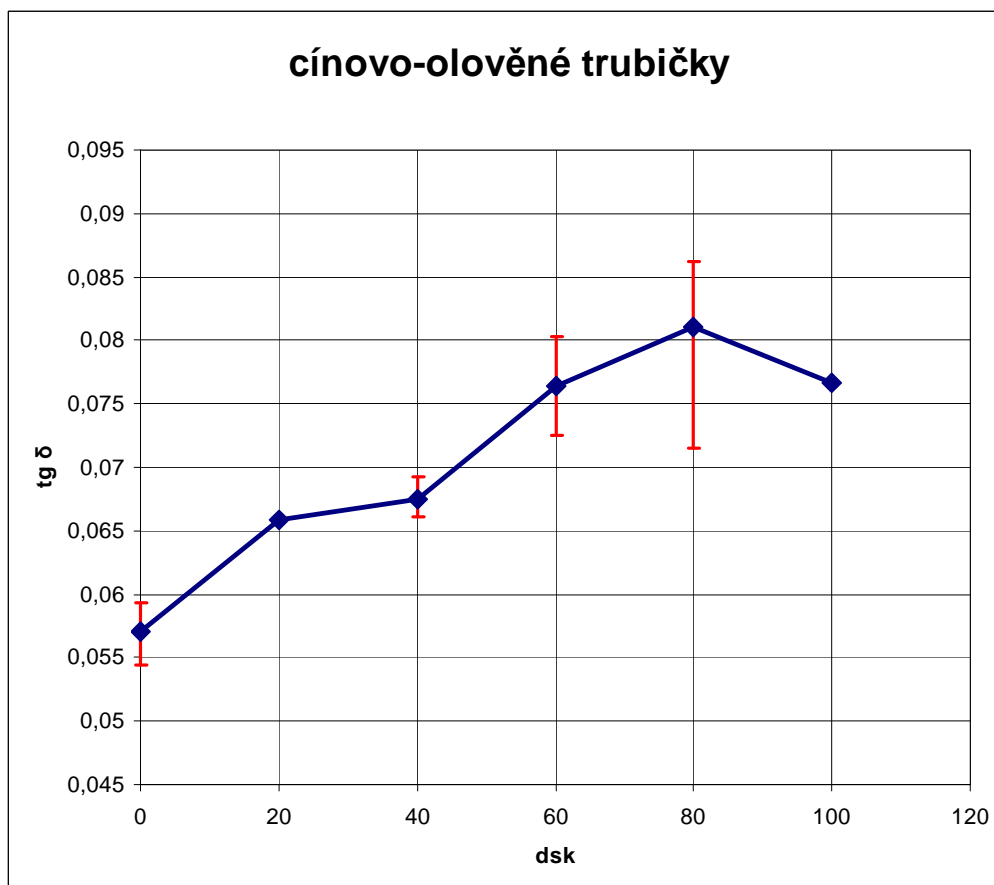
Obr. 3. 18. Sekané cínovo-olověné trubičky

a) Cínovo-olověné trubičky – přehledový snímek.

b) Cínovo-olověné trubičky – detailní snímek povrchu plniva.

Rastrovací elektronová mikroskopie.

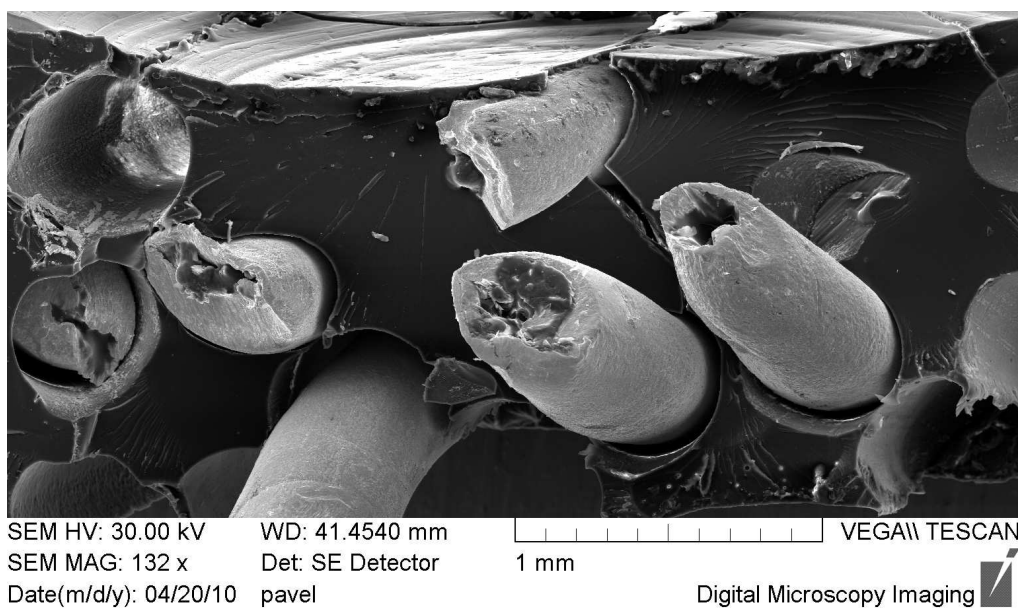
Na obr. 3. 18 a) je vidět pro experiment použité cínovo-olověné trubičky. Povrch tohoto plniva není hladký, což je patrné z obr. 3. 18 b).



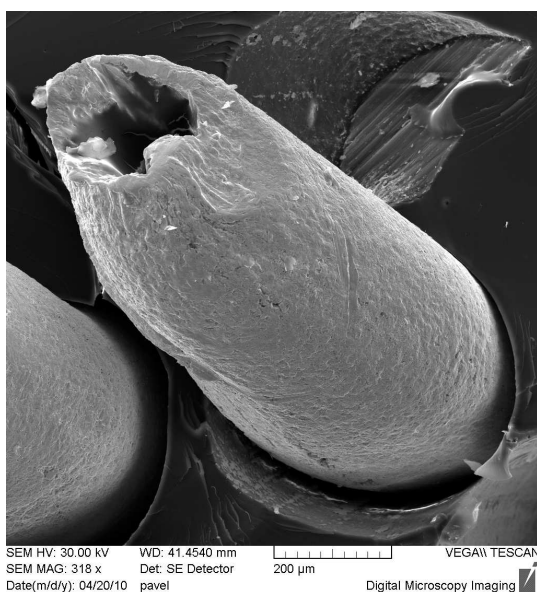
Obr. 3. 19. Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu cínovo-olověných trubiček v základní epoxidové matrici.

Z grafu obr. 3. 19 je patrný vliv cínovo-olověných trubiček jako plniva základní epoxidové matrice na hodnoty ztrátového činitele $\text{tg } \delta$, které se mění podle jejich obsahu. Velikost hodnot $\text{tg } \delta$ vykazuje růst a pokles v závislosti na stupni plnění a zřejmě i na rozmístění trubiček v materiálu.

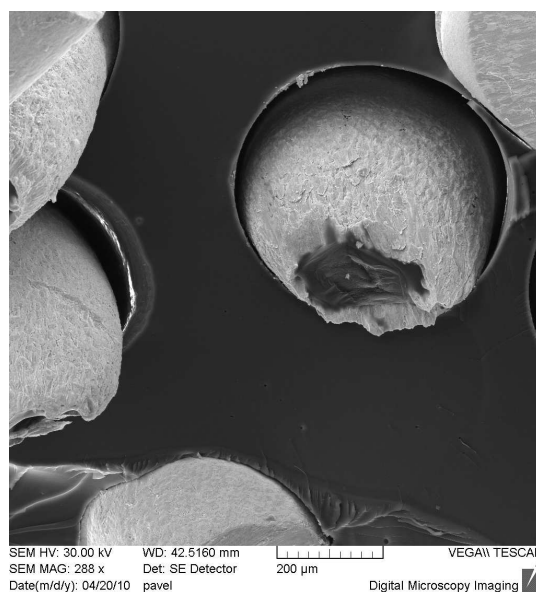
Větší rozptyl naměřených hodnot je způsoben nehomogenním rozložením částic, které při přípravě vzorku mění svoji polohu a vzhledem k vyšší hustotě i sedimentují v základní pryskyřici. Maximální zvýšení hodnoty ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ je dosaženo při plnění 80 dsk.



a)



b)



c)

Obr. 3. 20. Lomové plochy vzorku epoxidové pryskyřice se sekanými cínovo-olověnými trubičkami. Obsah plniva 100 dsK.

a) Rozložení sekaných cínovo-olověných trubiček v polymerní matrici – přehledový snímek.

b, c) Detailní snímek ukotvení cínovo-olověných trubiček v epoxidové matrici. Rastrovací elektronová mikroskopie.

Na obr. 3. 20 a) je vidět rozložení sekaných cínovo-olověných trubiček v epoxidové pryskyřici. Adheze mezi plnivem a polymerní matricí není dostatečná, na snímcích jsou vidět zcela nezakotvené trubičky. Při lomu vzorku se z matrice uvolňují, což je patrné na obr. 3. 20 a, b, c). Adhezi na mezifázovém rozhraní je možné považovat za špatnou.

4 Diskuze výsledků

Obsahem předložené diplomové práce je hodnocení vnitřního tlumení kompozitních systémů na bázi epoxidové pryskyřice plněné čtyřmi vybranými druhy plniva lišícími se chemickým složením, velikostí částic, tvarem a povrchem částic. Dalším posuzovaným vlivem na velikost vnitřního tlumení těchto systémů je obsah plniva v polymerní matici.

Mezi vybraná plniva patřily oxidy zastoupené oxidem železnato-železitým a oxidem titaničitým, dále plnivo organického původu zastoupené korkem a plnivo ve formě cínovo-olověných trubiček.

Základní pojmy, vztahy a definice týkající se vnitřního tlumení jsou uvedeny v teoretické části kap. 2.

Kompozitní systém navržený pro experiment uvedený v kap. 3 byl vytvořen na bázi epoxidové pryskyřice (jako matrice) a vybraných plniv různých tvarů a rozměrů (částicové i vláknové).

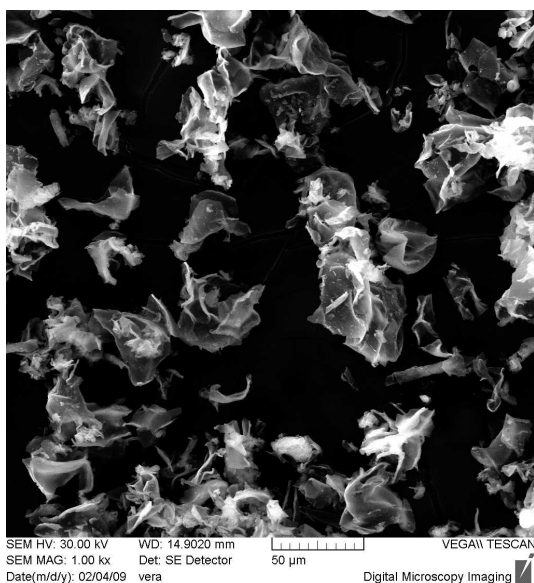
Příprava vzorků, která dokumentuje podmínky pro jejich tvorbu, je popsána v kap. 3. 2.

Kritériem hodnocení výsledků měření byl ztrátový činitel tlumení $\tan \delta$, mikroskopické hodnocení lomových ploch kompozitních vzorků, ilustrační mikroskopické snímky jednotlivých plniv a orientační rozbor jejich chemického složení.

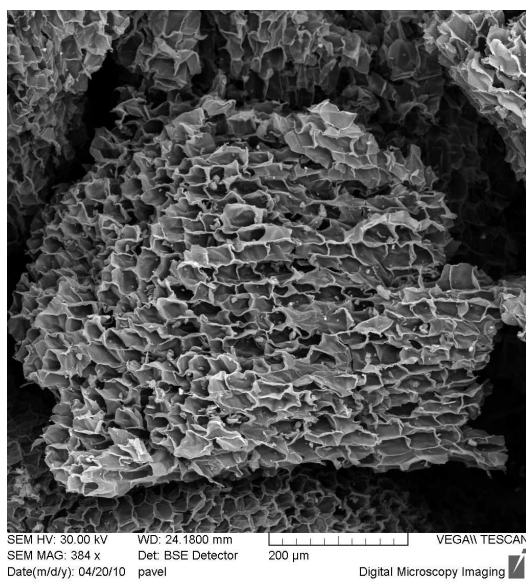
Měření vnitřního tlumení je věnována kap. 3. 3. 2, kde je popsána metoda a použité měřicí zařízení. Měření vnitřního tlumení bylo provedeno v oboru nízkých frekvencí (v rozmezí 50 až 100 Hz), při konstantní výchozí amplitudě kmitů a laboratorní teplotě $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Následující hodnocení je uspořádáno tak, aby bylo možné porovnat vliv použitých plniv na velikost vnitřního tlumení v závislosti na různém stupni plnění, který je popsán v kap. 3. 4 s výsledky získanými z dříve publikované práce [7].

4. 1 Hodnocení vnitřního tlumení materiálového systému epoxidová pryskyřice – částice korku



a)



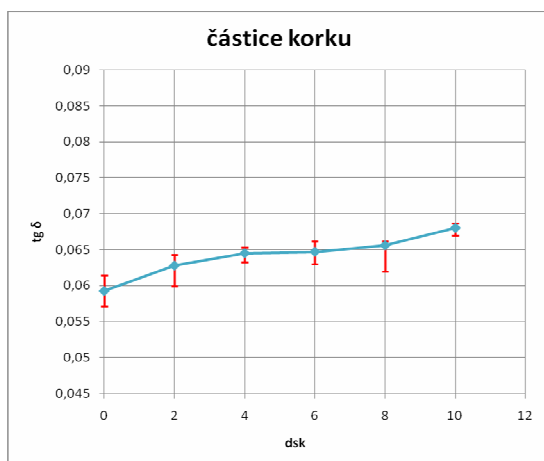
b)

Obr. 4. 1. Částice korku.

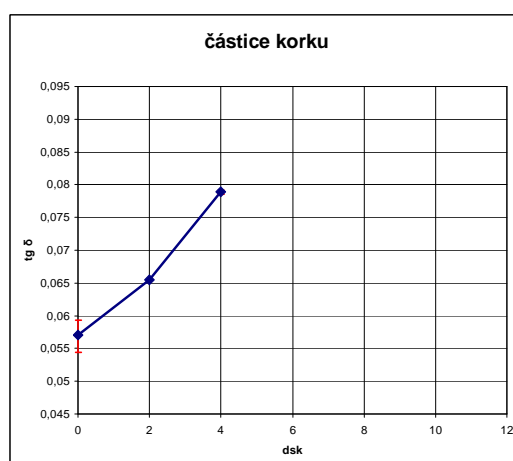
a) Detailní snímek částic nepravidelného tvaru [7].

b) Přehledový snímek jedné korkové částice.

Rastrovací elektronová mikroskopie.



a)

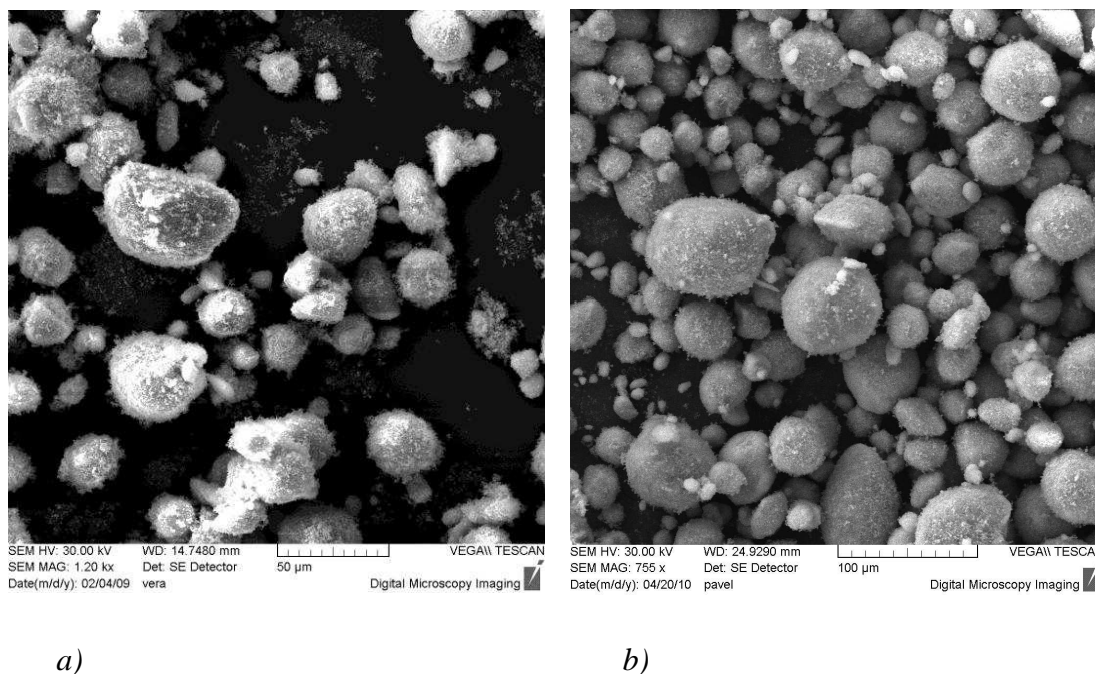


b)

Obr. 4. 2. a) Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic korku v základní epoxidové matrici [7]. b) Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic korku větších rozměrů v základní epoxidové matrici.

Nepravidelné částice korku o velikostech až 500 μm – viz obr. 4. 1 b) vykazovaly v matrici znatelný nárůst ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ v závislosti na obsahu plniva. Adhezi mezi rozptýlenými částicemi korku v matrici lze považovat za dobrou. Z obou uvedených grafů – viz obr. 4. 2 a, b) je patrné, že s rostoucí velikostí částic dochází ke zvýšení vnitřního tlumení. Zdrojem tlumení jsou pravděpodobně ztráty energie způsobené deformací jednotlivých částic plniva.

4. 2 Hodnocení vnitřního tlumení materiálového systému epoxidová pryskyřice - částice oxidu titaničitého

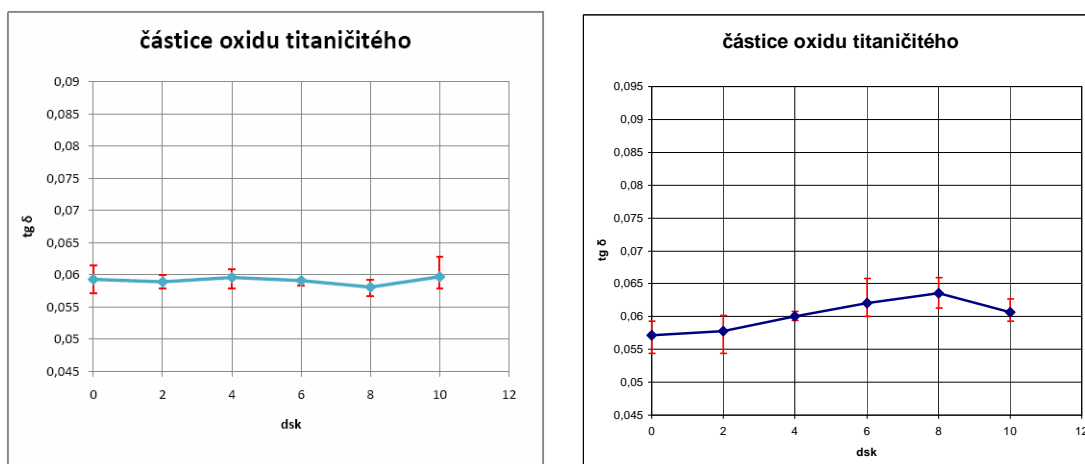


Obr. 4. 3. Částice oxidu titaničitého.

a) Agregáty tvořené částicemi oxidu titaničitého[7].

b) Rozložení velikostí agregátů plniva – přehledový snímek.

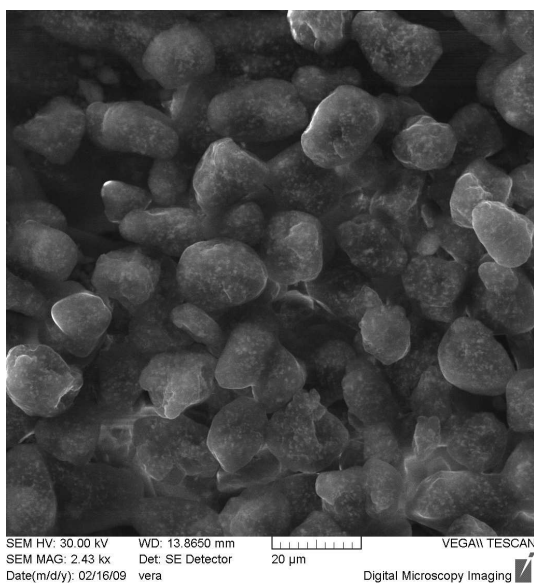
Rastrovací elektronová mikroskopie.



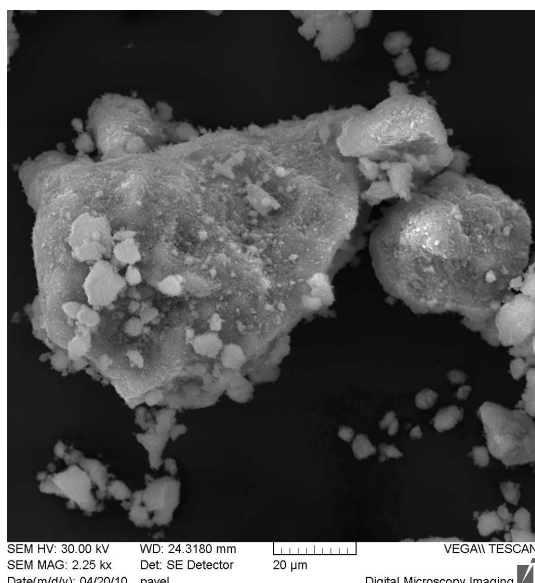
Obr. 4. 4. a) Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic oxidu titaničitého v základní epoxidové matrici [7]. b) Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic oxidu titaničitého v základní epoxidové matrici.

Z provedeného hodnocení vlivu obsahu oxidu titaničitého na vnitřní tlumení kompozitního systému viz obr. 4. 3 a, b) vyplynulo, že toto plnivo nepřispívá ke zvýšení vnitřního tlumení. Adheze částic plniva k polymeru je dobrá. Částice plniva jsou při dynamickém namáhání vzorku unášena matricí, nedochází k jejich deformacím a z toho plynoucím energetickým ztrátám – viz obr. 4. 4 a, b).

4. 3 Hodnocení vnitřního tlumení materiálového systému epoxidová pryskyřice - částice oxidu železnato-železitého

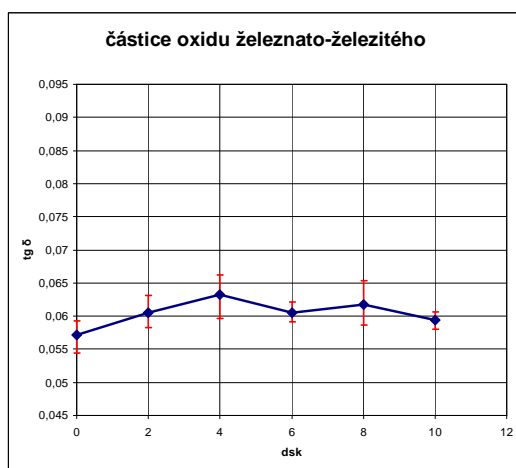
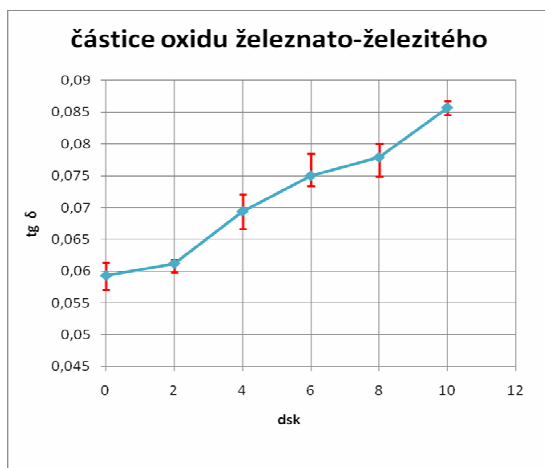


a)



b)

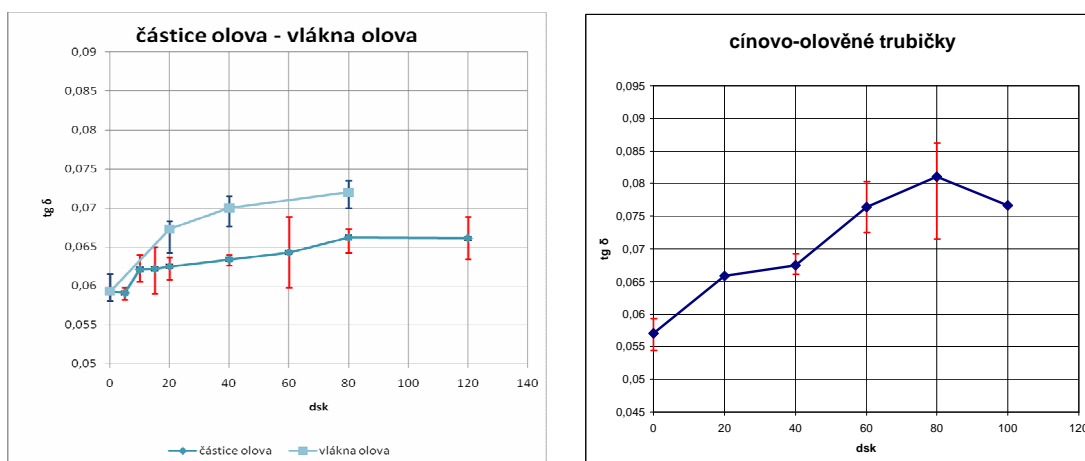
Obr. 4. 5. Částice oxidu železnato-železitého.
a) Rozložení kulovitých agregátů plniva [7].
b) Detailní snímky nepravidelných agregátů částic.
Rastrovací elektronová mikroskopie.



Obr. 4. 6. a) Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic oxidu železnato-železitého v základní epoxidové matrici [7]. b) Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu částic oxidu železnato-železitého v základní epoxidové matrici.

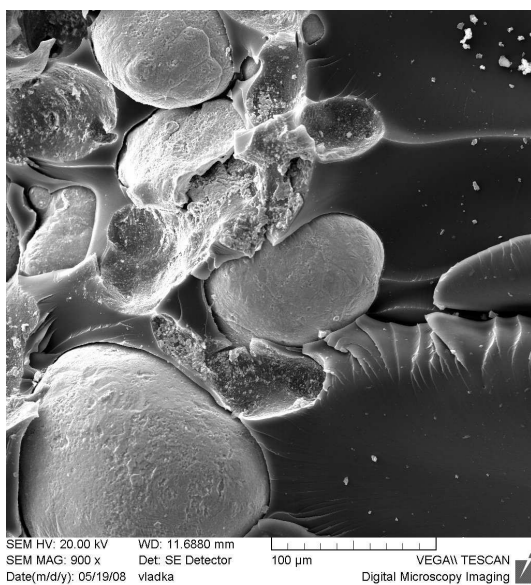
Z obou uvedených grafů – obr. 4. 6 a, b) je patrné, že ačkoliv se jedná o stejný typ plniva – oxid železnato-železitý, je jeho vliv na vnitřní tlumení rozdílný. V případě velmi jemných částic oxidu železnato-železitého, které jsou obaleny polymerem – viz obr. 4. 5 a), je z grafu - obr. 4. 6 a) vidět výrazný růst ztrátového činitele tlumení $\text{tg } \delta$. V případě, kdy částice vytváří samostatné agregáty a další látkou obaleny nejsou - obr. 4. 5 b) se vnitřní tlumení s jejich obsahem v polymerní matrici zásadně nemění. Tyto částice jsou stejně jako v případě oxidu titaničitého unášeny polymerní maticí a ke zvýšení tlumení systému nepřispívají.

4. 4 Hodnocení vnitřního tlumení materiálového systému epoxidová pryskyřice - PbSn trubičky

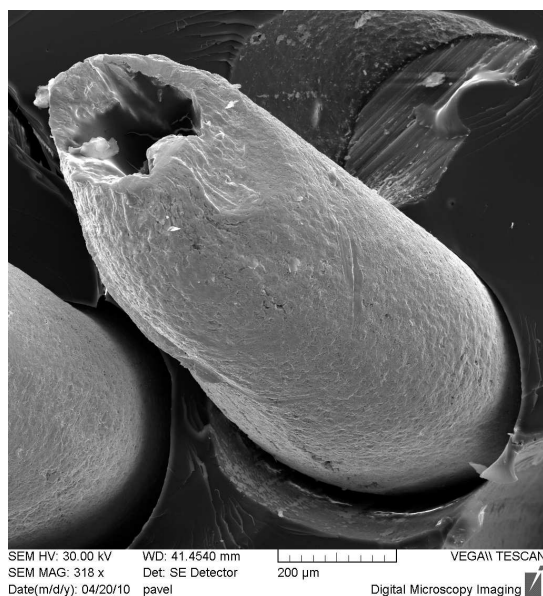


Obr. 4. 7. a) Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu olověných částic a olověných vláken v základní epoxidové matrici [7]. b) Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na obsahu cínovo-olověných trubiček v základní epoxidové matrici.

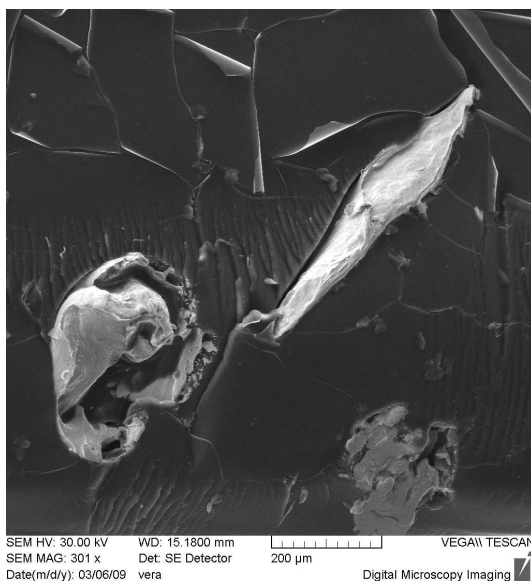
Cínovo-olověné trubičky byly použity jako tvárné plnivo s vyšší specifickou hustotou – viz obr. 4. 8 b). Výběrem tohoto typu materiálu měla být potvrzena hypotéza, že materiály vláknitého charakteru s nízkým modulem pružnosti mohou přispívat k vnitřnímu tlumení kompozitního systému jako celku. Při dynamickém zatěžování dochází k deformaci tvárného plniva a tím je spotřebována část dodané mechanické energie. Výsledkem je výrazný nárůst ztrátového činitele tlumení $\text{tg } \delta$ na plnění, což je patrné z grafu na obr. 4. 7 b). Příčinou většího rozptylu naměřených hodnot při vyšším plnění je nehomogenní rozložení použitých trubiček v důsledku jejich vyšší hustoty a nahodilé uspořádanosti při přípravě vzorků - obr. 4. 8 d).



a)



b)



c)



d)

Obr. 4. 8. a) Detailní snímek částic olova s patrnými volnými objemy na mezifázovém rozhraní (obsah plniva 60 dsk) [7]. b) Detailní snímek ukotvení cínovo-olověných trubiček v epoxidové matrici (obsah plniva 100 dsk). c) Přehledový snímek lomové plochy s patrnými vlákny olova (obsah plniva 40 dsk) [7].

Rastrovací elektronová mikroskopie.

d) Detailní snímek nehomogenního rozložení cínovo-olověných trubiček.

5 Závěr

Předkládaná práce se zabývá problematikou vlivu plniva na vnitřní tlumení v kompozitních systémech s epoxidovou matricí.

Vliv na velikost vnitřního tlumení ve sledovaném kompozitním systému u jednotlivých druhů plniv byl hodnocen z těchto hledisek: podíl plniva v polymerní matrici, velikost, tvar a povrch částic a umístění částic plniva ve vzorku.

Hlavním kritériem pro hodnocení velikosti vnitřního tlumení ve vzorcích byl ztrátový činitel $\tan \delta$ a dále vyhodnocení snímků lomových ploch jednotlivých vzorků.

Získané výsledky diplomové práce uvedené v diskuzi lze shrnout do následujících bodů:

1. U nepravidelných částic plniva – korku, byl zjištěn výrazný nárůst ztrátového činitele tlumení v závislosti na stupni plnění, který je důsledkem ztrát energie způsobených deformací jednotlivých částic plniva.
2. Částice plniva zastoupené oxidem titaničitým a oxidem železnatoželezitým nevykazují významnější vliv na hodnoty ztrátového činitele $\tan \delta$. Je to způsobeno tím, že jsou při dynamickém namáhání unášeny matricí, nedochází k jejich deformacím a z toho plynoucím ztrátám energie.
3. Cínovo-olověné trubičky, plnivo s vyšší specifickou hustotou a nízkým modulem pružnosti, mají výrazný vliv na růst tlumení. Příčinou jsou ztráty energie, způsobené deformací samotných trubiček.

Práce byla realizována v rámci úkolu MŠM 4674788501 – Optimalizace vlastností strojů v interakci s pracovními procesy a člověkem.

6 Seznam použité literatury

- [1] Daďourek, K.: *Kompozitní materiály: druhy a jejich užití*. TUL, Liberec, 2007.
- [2] Webový portál zabývající se kompozitními materiály. [online]. [cit. 16. 04. 2010]. Dostupný na URL:
<http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf>
- [3] Praktikum ze struktury a vlastností polymerů. [online]. Brno: VUT, Ústav chemie materiálu. [cit. 24. 04. 2010]. Dostupné z URL:
<http://www.fch.vutbr.cz/home/prikryl/praktikaeto/uloha11.doc>
- [4] Webový portál zabývající se viskoelasticitou materiálu. [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. [cit. 15. 05. 2010]. Dostupný na URL:
http://ufmi.ft.utb.cz/texty/env_fyzika/EF_06.pdf
- [5] Meissner, B., Zilvar, V.: *Fyzika polymerů*. SNTL, Praha, 1987.
- [6] Birley, A.W., Haworth, B., Batchelor, J.: *Physics of Plastics*, Hanser, 1992.
- [7] Kroisová, D.: *Vnitřní tlumení v kompozitních materiálech*. Habilitační práce. TUL, Liberec, 2009.
- [8] Navrátil, M., Pluhař, O.: *Měření a analýza mechanického kmitání: Metody a přístroje*. SNTL, Praha, 1986.
- [9] Vaníček, J.: *Metody termické analýzy*. [online]. Liberec: TUL, Fakulta textilní, Katedra textilních materiálů [cit. 24. 04. 2010]. Dostupné z URL:
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska7.pdf>
- [10] What is DMA. [online]. Elektronické stránky TRITON Technology, 14. 01 2010. [cit. 22. 05. 2010]. Dostupné z URL: http://www.triton-technology.co.uk/pdf/TTINF_WhatIsDMA_220110.pdf
- [11] Lidařík, M.: *Epoxidové pryskyřice*. 3. vydání, SNTL, Praha, 1957.
- [12] Firemní literatura. ChS-Eposy 371 – epoxidová pryskyřice. Ústí nad Labem. Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. 1990.
- [13] Ptáček, L. a kolektiv: *Nauka o materiálu I*. CERM, Brno, 2003.

[14] Webový portál zabývající se korkem. [online]. [cit. 24. 04. 2010]. Dostupný na URL: <http://www.korek.cz/clanky/co-je-to-korek>

[15] Štengl, V.: *Kouzelný oxid titaničitý*. [online]. Elektronický časopis: Vesmír 87, červen 2008 [cit. 24. 04. 2010]. Dostupný na URL: <http://www.vesmir.cz>

[16] Magnetit. [online]. Jihočeský mineralogický klub, 2006 [cit. 24. 04. 2010]. Dostupný na URL: <http://www.mineraly.org/mineraly/?podle=abecedy&clanek=253>

[17] Tměj, J., Neumann, H., Jenší, S.: *Teorie svařování*. TUL, Liberec, 1982.

[18] Sedláček, V.: *Neželezné kovy: Hutnické výrobky a jejich použití*. SNTL, Praha, 1957.